Photo-Elektromotorische Untersuchungen

über

Mischungen von Ammonoxalat

mit

Merkurichlorid und Ferrichlorid.

Von der
Kgl Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Franz Kohn**

aus **München.**

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1908.

München 1908.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

Photo-Elektromotorische Untersuchungen

über

Mischungen von Ammonoxalat

mit

Merkurichlorid und Ferrichlorid.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Franz Kohn**
aus **München.**

Referent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1908.

München 1908.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0029

Die vorliegende Arbeit wurde im elektro-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. Hofer, auf dessen Anregung hin die Arbeit entstand, meinen herzlichen Dank aussprechen, für die immer bereite Hilfe bei Durchführung der Arbeit Es sei mir ferner gestattet Herrn Professor Dr. Muthmann für das mir stets entgegengebrachte wohlwollende Interesse recht herzlich zu danken.

Einleitung.

Von den Photometern mit lichtempfindlichen Flüssigkeiten ist wohl das älteste das 1790 von Saussure [1]) vorgeschlagene, das die Zersetzung des Chlorwassers am Licht in Salzsäure und Sauerstoff benützt. Wittwer [2]) konstruierte 1855 ein solches und bestimmte das am Licht zersetzte Chlorwasser mit arseniger Säure. Die Jodausscheidung von angesäuerten Lösungen von Jodiden am Licht versucht Leeds [3]) zur Konstruktion eines Photometers zu verwerten; ebenso Smith [4]). Guyard [5]) benützt die Zersetzung des Jodstickstoffs am Licht.

Alle diese Methoden fanden jedoch wenig Eingang; dagegen kam eine Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure allgemeiner zur Anwendung. Die Verwendung dieser Mischung als Photometerflüssigkeit beruht auf der Reduktion des Ferrioxalats am Licht zu Ferroxalat unter Freiwerden von Kohlensäure. Schon Burnett 1858, Niepce 1859 und Woods 1860 haben dieses Gemisch zur Herstellung eines chemischen Photometers benützt. Während die Genannten die frei gewordene Kohlensäure messen, bestimmt J. C. Draper das gebildete Ferrosalz auf analytischem Wege mittels Chlorgold.

Am vollkommensten ist das Photometer von Marchand [6]). Es besteht aus einer 100 ccm fassenden Glas-

[1]) Crell's Chem. Ann. 1796, 1. Memoires de l'Akademie de Turin 1790, 4.

[2]) Ann. Phys. 94, 97, 105. J. B. 1865.

[3]) Phil. Mag. 1879, 1880.

[4]) Chem. News 1880.

[5]) Compt. rend. 97. Ber. 16.

[6]) Marchand, Etudes sur la force chimique contenue dans la lumière du soleil. Paris 1875.

flasche, welche, mit Ausnahme einer genau 5 oder 10 qcm grossen Fläche, mit schwarzem, undurchsichtigen Firniss überzogen ist. Die Kohlensäure wird in einem Messzylinder, mit Glycerin als Sperrflüssigkeit, aufgesammelt. Als lichtempfindliche Lösung benützt Marchand eine Mischung von 10 ccm Ferrichlorid vom spez. Gewicht 1,2, 10 ccm 2 % Oxalsäurelösung und gibt dann Wasser oder erschöpfte Photometerflüssigkeit zu, bis die, 100 ccm fassende, Flasche vollkommen gefüllt ist. Jede wird zuerst mit Kohlensäure gesättigt. Die Reaktion verläuft regelmässig, bis 260 ccm Kohlendioxyd entwickelt sind. Dann verringert sich die Wirkung des Lichts.

Das Eder'sche Photometer[1]) benützt die Reduktion des Merkurichlorids durch Oxalsäure oder oxalsaure Salze am Licht zu Merkurochlorid. Das gebildete Quecksilberchlorür wird durch Wägung bestimmt. Eder fand, dass sich als Zusatz zur Quecksilberchloridlösung Ammoniumoxalat am besten eignet. Dieses Gemisch scheidet in derselben Zeit die 20—100fache Menge Calomel aus, als die Gemische mit Oxalsäure oder anderen oxalsauren Salzen. Die Zersetzung dieser Mischung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2\,NH_4Cl + 2\,CO_2.$$

Das Photometer zeigt zu Beginn der Belichtung eine Induktionsperiode, deren Dauer von den Lichtverhältnissen abhängt. Sie kommt dadurch zu Stande, dass das zu Beginn gebildete Calomel gelöst bleibt, bis die Lösung damit gesättigt ist. Eder bestimmt den Einfluss der Konzentration und variabler Mengen von Quecksilberchlorid und Oxalat. Als günstigste Mischung ergibt sich eine solche von 1 Volumen 5 %iger Quecksilberchlorid- und 2 Volumen 4 %iger Ammoniumoxalatlösung. Das Photometer ist fast nur für die violetten und ultravioletten Strahlen empfindlich und dient hauptsächlich zur Bestimmung der Intensität dieser Strahlen im Tageslicht.

[1]) Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien 1879 Bd. 80 II. Abt.

Auch an Bestrebungen, Lichtwirkungen durch elektrische Messungen zu bestimmen, fehlte es nicht. Die Versuche laufen fast immer darauf hinaus, durch Anwendung lichtempfindlicher Elektrodenanordnungen Ströme zu erzeugen. Die Natur des Elektrolyten ist dabei von untergeordneter Bedeutung. Versuche, durch Belichten von Lösungen oder Gemischen Ströme zu erzeugen, stellte Bequerel an; er brachte Alkohol auf konzentrierte Ferrichloridlösung und in beide Flüssigkeiten einen Platindraht. Der im Dunkeln auftretende Strom wird im Licht verstärkt. Ähnliches Verhalten zeigten noch andere Chloride, welche bei Berührung mit Alkohol, Holzgeist, Äther in chlorärmere Verbindungen übergehen.

Weiter belichtete Dewar [1]) verschiedene lichtempfindliche Körper in Bequerel's Apparat und misst die dabei auftretenden Ströme. Als besonders wirksam gibt er Ferro- und Ferricyankalium, Nitroprussidnatrium, Urantartrat, ferner eine Mischung von seleniger und schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure an. Er bezeichnet diese knapp gehaltenen Angaben als »Preliminary Note«, jedoch wurden die Versuche scheinbar nicht fortgesetzt, wenigstens konnte ich keine weiteren Mitteilungen entdecken.

Niepce (1859) stellt fest, dass ein Kupfer-Zink-Paar, das in eine Lösung von Urannitrat und Oxalsäure gestellt wird, unter dem Einfluss des Lichts einen bei weitem stärkeren Strom liefert als im Dunkeln.

Gingen die Bestrebungen dieser Forscher darauf hinaus, mit Hilfe dieser lichtempfindlichen Lösungen galvanische Ketten zu bilden und die von diesen im Dunkeln und im Licht gelieferten Ströme zu messen, so wurde noch nie der Versuch gemacht, die Potentialänderungen zu studieren, die mit dem, bei der Belichtung dieser Körper vor sich gehenden chemischen Prozess verknüpft sind, und aus der Grösse dieser Veränderung ein Mass für die Lichtintensität zu gewinnen.

[1]) Proceedings of Royal Society. Bd. 27.

Ich stellte es mir zur Aufgabe, diese elektromotorischen Verhältnisse bei den von Eder und von Marschand für ihr Photometer benützten Gemische zu studieren und die Brauchbarkeit dieser Methode zur Konstruktion eines elektrischen Photometers zu untersuchen.

I. Teil.

Versuche mit der Eder'schen Mischung.

Ausgegangen wurde von der von Eder für sein Photometer benützten Mischung von 1 Volumen 5%iger Quecksilberchlorid- und 2 Volumen 4%iger Ammoniumoxalatlösung, deren chemisches Verhalten bei Belichtung von ihm genau studiert ist. Unter dem Einfluss des Lichts wird das Merkurichlorid durch das Oxalat zu Meckurochlorid reduziert, neben Bildung von Ammoniumchlorid und Freiwerden von Kohlensäure.

Wie Roloff[1]) gezeigt, spielt sich die Lichtreaktion jedoch nicht innerhalb der undissoziierten Moleküle ab, sondern das Licht wirkt auf die Merkuri- und Oxalationen. Das Merkuriion geht unter Abgabe einer positiven Ladung in Merkuroion über. Wird in die Lösung eine Metallelektrode getaucht, so wird an dieser eine Potentialdifferenz auftreten und zwar wird diese bestimmt sein durch das Verhältnis der Konzentrationen der in der Lösung vorhandenen Mercuri- und Mercuroionen. Bezeichnet man mit E die an der Elektrode auftretende Potentialdifferenz, ist E_0 das Potential für den Fall, dass Merkuri- und Merkuroionen in gleicher Konzentration vorhanden sind (»Elektrolytisches Potential«), und bedeutet Hg^{**} und Hg^{*} die wirklich bestehenden Konzentrationen der Merkuri- und Merkuroionen, so gilt nach der Nernstschen Formel:

$$E = E_0 + R\,T \ln \frac{Hg^{**}}{Hg^{*}}$$

Das Potential muss sinken mit Zunahme der Merkuro- und Abnahme der Merkuriionen.

Die Messung der Potentiale geschah durch Kompensation nach Ostwald mit einem Lippmann'schen Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Als Stromquelle wurde ein Helmholtz-Calomel-Element benützt mit einer elektromotorischen Kraft von 1 Volt. Durch Vergleich mit einem Normal-Clark wurde sie vor jedem Versuch genau bestimmt.

[1]) Zeitschrift für phys. Ch. Bd. 13 p. 327.

I. Vorversuche.

Bei Ausführung der Vorversuche war folgende Apparatenanordnung getroffen:

Die Belichtung der lichtempfindlichen Mischung wurde in einer rechteckigen Spiegelglascüvette von 55 mm Breite und 20 mm Tiefe vorgenommen. Sie ist mit einem Kork verschlossen, durch den die Elektrode und das Verbindungsrohr zur Normalelektrode geführt sind.

Die Apparatur ist in einer lichtdichten Kammer untergebracht. Durch Öffnen eines Türchens an der dem Licht zugekehrten Wand des Kastens kann die Cüvette der Belichtung ausgesetzt werden.

Als Elektrode der Lichtzelle wurde bei den Vorversuchen teils eine blanke, teils eine platinierte Platinelektrode benützt.

Die Füllung der Cüvette geschah stets mit 60 ccm der angegebenen Mischung.

Sämtliche Messungen wurden mit der 0,1 n Calomel-Elektrode ausgeführt und ihr das Potential 0 erteilt. Die Platinelektrode der Lichtzelle bildet stets den positiven Pol der Kombination. Ihr Potential ist daher, da es durch die Ladung der lichtempfindlichen Mischung bezeichnet wird, ein negatives. Die Angaben beziehen sich immer auf die Mischung.

Vor jeder Belichtung wurde gewartet, bis sich das Potential auf einen konstanten Wert eingestellt hatte. Des besseren Zusammenhangs wegen ist jedoch hier der Potentialverlauf vor der Belichtung und ebenso der bei der Belichtung für sich zusammengefasst.

a) Beobachtung des Potentials im Dunkeln.

Das Potential der blanken Platinelektrode gegen die normal zusammengesetzte Mischung schwankt bei den einzelnen Versuchen zwischen —0,260 und —0,250 V, als Mittel ergibt sich: —0,256 V. Die blanke Elektrode stellt

sich sofort auf diesen Wert ein, der auch innerhalb langer Zeit vollständig konstant bleibt.

Denselben Wert zeigt die blanke Elektrode gegenüber einer 10fach verdünnten Mischung. Dass trotz der Verdünnung dasselbe Potential auftritt, lässt sich begreifen wenn man bedenkt, dass das Potential durch das Verhältnis der Konzentrationen der vorhandenen Merkuri- und Merkuroionen, und nicht durch deren absolute Menge bestimmt ist. Mit der Verdünnung wird dieses Verhältnis im grossen Ganzen nicht geändert.

Etwas anders als die blanke, verhielt sich eine platinierte Platinelektrode. Zwar wurde bei den damit ausgeführten Versuchen die Zusammensetzung der Mischung etwas geändert, indem das Quecksilberchlorid wie das Ammoniumoxalat nicht in Wasser, sondern in 0,1 n Kaliumchloridlösung aufgelöst wurde; die Konzentration der Lösungen an Merkurichlorid und Ammoniumoxalat blieb dieselbe ebenso das Mischungsverhältnis der beiden. Eine Änderung des Jonenverhältnisses scheint jedoch dadurch nicht hervorgerufen zu werden, wenigstens sprechen die Versuchsergebnisse für diese Annahme. Es zeigt sich, dass die platinierte Platinelektrode anfangs ein viel niedrigeres Potential aufweist als die blanke. Innerhalb längerer Zeit jedoch steigt dasselbe und stellt sich schliesslich auf einen Wert konstant ein, der mit dem der blanken Elektrode sehr nahe übereinstimmt. Dieses Verhalten gibt die folgende Tabelle wieder.

	Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3	
Potential zu Beg. d. Messg.	0	— 0,307 V	0	— 0,293 V	0	— 0,302 V
Nach Std.	22¼	— 0,266 V	23	— 0,244 V	24	— 0,255 V
Nach Std.	27¾	— 0,264 V	41	— 0,243 V	44½	— 0,250 V

Während die blanke Elektrode sofort einen konstant bleibenden Wert zeigt, ist die Einstellung der platinierten Elektrode eine sehr langsame.

Ein ganz anderes Potential als die Mischung zeigt eine mit Calomel gesättigte Lösung von Merkurichlorid allein gegen die blanke Elektrode. Es wurde ein Halbelement hergestellt, bestehend aus einer in Calomel eingebetteten blanken Platinelektrode und darüber stehender 5%iger Lösung von Merkurichlorid. Diese wurde zuerst mit Quecksilberchlorür geschüttelt, um sie damit zu sättigen. Gemessen wurde im Dunkeln gegen die 0,1 n Calomel-Elektrode. Das Potential stellt sich nach längerer Zeit konstant ein. Die Werte einer grösseren Anzahl von Versuchen weichen voneinander um einige Millivolt ab. Als Mittel ergab sich der Wert —0,440 V.

Das Ergebnis dieses Versuches steht ganz im Einklang mit den Untersuchungen von Roloff. Nach diesen sind in der Mischung Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat nicht unverändert nebeneinander vorhanden, sondern sie sind zu komplexen Salzen vereinigt. Da für diese die Dissoziation viel kleiner angenommen werden muss, als für Merkurichlorid allein, so ist die Zahl der in der letzteren Lösung vorhandenen Merkuriionen viel grösser als in der Mischung, und damit muss, wie sich aus der Formel ergibt, das Potential der Lösung sinken. Da die Quecksilberchloridlösung mit Calomel gesättigt war, was bei der Mischung vor der Belichtung nicht der Fall ist, so sind die Bedingungen allerdings nicht genau dieselben, insofern durch die Sättigung mit Calomel auch die Merkuroionenkonzentration gewachsen ist. Jedoch wird die Steigerung der Merkuriionenkonzentration durch die vergrösserte Dissoziation immer noch bedeutend gegenüber der grösseren Merkuroionenkonzentration überwiegen.

b) Potentialverlauf bei der Belichtung.

Die ersten Belichtungsversuche wurden mit der normal zusammengesetzten Mischung angestellt. Als Elektrode wurde eine blanke Platinelektrode verwendet. Das Potential stellt sich im Dunkeln sofort auf seinen konstanten Wert ein. Die Belichtungsdauer erstreckte sich bei diesen ersten Versuchen auf $1^1/_2$—6 Stunden. Gleich zu Beginn der

Belichtung findet immer ein Steigen des Potentials von — 0,26 auf — 0,25 V statt. Nach dieser Steigerung ändert sich das Potential nicht weiter, auch wenn die Belichtung lange fortgesetzt wird, und trotzdem die Reduktion weit fortgeschritten ist, wie der starke Niederschlag von Quecksilberchlorür beweist. Das sich ausscheidende Calomel bestand bei allen Versuchen aus seidenglänzenden Blättchen.

Um das Verhalten des Potentials bei Belichtung einer sehr verdünnten, also sehr wenig Merkuriionen enthaltenden Mischung festzustellen, wurde sie auf das zehnfache verdünnt. Eder stellt fest, dass die Empfindlichkeit wächst bis zur Verdünnung auf das doppelte; bei weiterer Verdünnung nimmt sie rapid ab. Entsprechend stieg das Potential zu Beginn der Belichtung nur von — 0,258 V auf — 0,257 V und blieb dann absolut konstant.

Bei den folgenden Versuchen wurde eine platinierte Platinelektrode verwendet. Um eine noch kräftigere Reduktion zu erzielen, also die Zahl der Merkuriionen noch mehr zu verringern, wurde die Belichtung auf einen bedeutend grösseren Zeitraum ausgedehnt. Ferner war die Zusammensetzung der Mischung in der Weise, wie das bei Besprechung des Dunkelpotentials der platinierten Elektrode schon erwähnt ist, geändert worden. Da, wie schon an derselben Stelle festgestellt, die platinierte Elektrode erst nach längerer Zeit einen konstanten Wert zeigt, wurde mit der Belichtung erst begonnen, nachdem dies eingetreten war. Die Belichtungsdauer erstreckte sich bei diesen Versuchen auf 40 – 120 Stunden. Um festzustellen wie weit die Reduktion fortgeschritten war, wurde nach jedem Versuch die Mischung auf ihren Gehalt an noch nicht reduziertem Merkurichlorid untersucht.

Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt: Der Inhalt der Cüvette wird im Dunkeln filtriert, 20 ccm des Filtrates herausgenommen, mit Wasser verdünnt und in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet. Dann wurde 1 Stunde stehen lassen und durch ein Filtrierröhrchen, das zuerst bei 110° getrocknet und gewogen worden war,

das gefällte Quecksilbersulfid filtriert. Nachdem dieses bei 110° getrocknet worden, wurde gewogen. Die aus dem Quecksilbersulfid berechnete Merkurichloridmenge von der bei Beginn des Versuchs vorhandene subtrahiert gibt die reducierte Menge Merkurichlorid.

Auch bei diesen Versuchen findet gleich zu Beginn der Belichtung ein rasches Steigen des Potentials um 0,01 V statt; dann nimmt dasselbe zwar bei der langen Belichtung noch weiter zu, aber sehr langsam. Dieses anfängliche rasche Steigen ist hier nicht so deutlich ausgesprochen, wie bei den Versuchen mit der blanken Elektrode, jedoch ist dies leicht erklärlich, da wir festgestellt, dass die Einstellung der platinierten Elektrode eine viel trägere ist, als die der blanken.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche niedergelegt:

Versuch	Dauer d. Belichtg. in Std.	Beobachtetes Pot. vor der Belichtung	Beobachtetes Pot. nach der Belichtung	Potential-Zunahme	% d. zug. $HgCl_2$ red.
1	45	— 0,240 V	— 0,223 V	0,017 V	40
2	26½	— 0,264 V	— 0,230 V	0,034 V	60
3	120	— 0,249 V	— 0,204 V	0,045 V	76

Lassen sich auch die einzelnen Versuche wegen den sehr wechselnden Lichtverhältnissen bei der langen Dauer derselben nicht direkt vergleichen, so geht aus den Zahlen doch hervor, dass die verhältnismässig geringe Potentialzunahme in gar keinem Verhältnis steht zu der langen Belichtungsdauer und der stattgefundenen weitgehenden Reduktion. Zwar nimmt im allgemeinen die Potentialzunahme mit der Reduktion zu, doch ist zu bemerken, dass sich eine rasche Potentialzunahme nur zu Beginn der Belichtung zeigt und auf die ganze übrige Dauer derselben, während der eine weitgehende chemische Änderung stattfindet, die Potentialzunahme nur äusserst langsame ist.

Das Bild des Potentialverlaufs, das wir aus den Vorversuchen gewinnen, ist folgendes: Im Dunkeln stellt sich

das Potential auf — 0,25 V ca. ein. Die Einstellung auf diesen Wert erfolgt bei der blanken Platinelektrode sofort, bei der platinierten erst nach längerer Zeit. Gleich zu Beginn der Belichtung findet eine rasche, kurze Potentialsteigerung statt, dann ändert sich das Potential bei der weiteren Belichtung nur sehr langsam, trotzdem die chemische Änderung der Mischung eine sehr bedeutende ist.

Erklärt kann dieses Verhalten durch folgende theoretische Betrachtung werden:

Wie schon besprochen, ist das Potential abhängig vom Verhältnis der Konzentrationen der vorhandenen Merkuri- und Merkuroionen. Schon vor der Belichtung, also im Dunkeln, ist in der Lösung eine, allerdings sehr kleine, Zahl von Merkuroionen vorhanden, wodurch das Potential der Elektrode den schon angegebenen Wert annimmt. Bei der Belichtung wird nun Merkurochlorid gebildet, wodurch die Zahl der Merkuroionen zunimmt und zwar solange bis die Lösung mit Calomel gesättigt ist. Dies ist bei der Schwerlöslichkeit desselben sehr rasch der Fall; schon nach einer Belichtung von einigen Minuten beginnt sich Calomel auszuscheiden, ist also die Sättigung der Lösung erreicht. Von diesem Punkt an wird die Zahl der in der Lösung vorhandenen Merkuroionen unveränderlich bleiben und das Potential müsste konstant werden. Nun wird aber durch die Abscheidung von Calomel im Licht fortwährend Merkurichlorid aus der Lösung entfernt und man könnte annehmen, dass dadurch die Konzentration der Merkurionen fortschreitend abnimmt, womit ein kräftiges Steigen des Potentials verknüpft sein müsste. Das wäre allerdings der Fall, wenn Merkurichlorid allein im Licht zu Merkurochlorid reduziert würde. Unsere Lösung enthält aber auch noch einen Überschuss von Ammonoxalat, das, wie schon besprochen, sich mit dem Merkurichlorid zu komplexem Quecksilberoxalat vereinigt, wodurch, infolge der viel geringeren Dissoziation dieses Salzes, die Konzentration der Merkuriionen ausserordentlich verringert wird. Durch die Reduktion am Licht müsste die Menge derselben rasch

abnehmen. In dem Masse jedoch, als Merkuriionen aus der Lösung verschwinden, werden neue Mengen des komplexen Quecksilberoxalats dissoziiert, sodass die Konzentration an Merkuriionen nahezu konstant bleibt und das Potential, dessen allmähliches Steigen durch die Verminderung an Merkurioxalationen zu Stande kommt, sich trotz der bedeutenden chemischen Veränderung der Lösung nur wenig ändern wird. Erst wenn die Reduktion so weit fortgeschritten ist, dass nun alles noch nicht reduzierte Merkurisalz dissoziiert ist, wird bei weiterer Reduktion die Zahl der Merkuriionen bedeutend abnehmen und damit eine kräftige Potentialänderung einsetzen. Dieser Punkt kann erst erreicht sein, wenn fast alles Merkurisalz schon reduziert ist.

Die Richtigkeit dieser theoretischen Überlegung wird durch die praktischen Versuche aufs beste bestätigt.

Gleich zu Beginn der Belichtung findet auf kurze Dauer ein rasches Steigen des Potentials statt, das nach wenigen Minuten sein Ende erreicht hat. Diese Potentialzunahme erklärt sich aus der Zunahme der Konzentration der Merkuroionen durch Lösung des zunächst gebildeten Calomels. Ist die Lösung damit gesättigt und beginnt es sich als Niederschlag auszuscheiden, so hört die Potentialzunahme fast vollständig auf. Wir können annehmen, dass diese Periode mit der von Eder bei seinem Photometer beobachteten Induktionsperiode zusammenfällt. Eder erklärt diese damit, dass das zunächst gebildete Calomel gelöst bleibt, welche Erklärung hier durch das Verhalten des Potentials eine direkte Bestätigung erfährt.

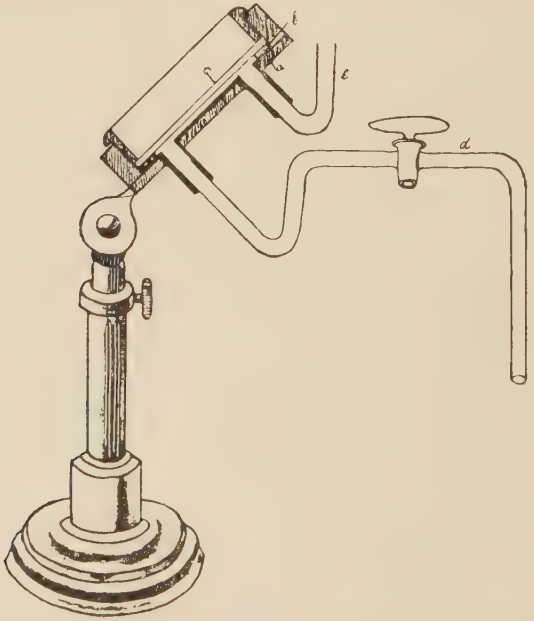
Hat sich diese erste Potentialsteigerung abgespielt, so verändert sich das Potential während der übrigen Dauer der Belichtung nur wenig, weil nun das Verhältnis von Merkuri- und Merkuroionen sich nicht weiter wesentlich ändert. Übereinstimmend mit der angestellten Betrachtung, die zeigte, dass eine kräftige Potentialänderung erst dann wieder eintreten kann, wenn die Reduktion so weit fortgeschritten ist, dass alles noch vorhandene Merkurisalz dissoziiert ist, was erst ganz am Ende des Prozesses der Fall

sein wird, war bei den Vorversuchen die Reduktion sehr weit geführt, ohne dass eine grosse Potentialänderung eingetreten war.

II.

Aus dieser Betrachtung ergaben sich die Bedingungen für eine neue Apparatur. Es musste angestrebt werden, dass dieses Stadium, von dem ab eine kräftige Potentialänderung auftreten kann, möglichst rasch erreicht wird. Um dies zu erzielen, mussten ganz kleine Substanzmengen einer sehr kräftigen Belichtung ausgesetzt werden können. Ausserdem ergaben die Vorversuche, dass wegen der rascheren und genaueren Einstellung eine blanke Platinelektrode zu verwenden war.

Diese Bedingungen führten zur Konstruktion des unten abgebildeten Apparats:



Auf das kreisrunde, blanke Platinblech *a*, an das zwei Rohransätze angeschweisst sind, wird, durch einen schmalen

Gummiring *b* getrennt, eine Spiegelglasplatte *c* mittels einer Schraubenfassung aus Messing angepresst, sodass dadurch eine sehr flache Cüvette von etwa $^1/_2$ mm Tiefe und 1—2 ccm Inhalt gebildet wird. Das Platinblech stellt so zugleich Rückwand der Cüvette und Elektrode dar. Von den Rohransätzen nimmt der eine das Hahnrohr d auf, das die Verbindung zur Normalelektrode herstellt, während das andere, nach oben gebogene Rohr *e* das Füllen des Apparats sowie das Entweichen des bei dem Prozess gebildeten Kohlendioxyds gestattet. Die Cüvette ist im Fuss hoch und tief zu verstellen und in einem Gelenke neigbar, sodass die Belichtungsfläche immer senkrecht zu den einfallenden Lichtstrahlen gestellt werden kann.

Das Platinblech wird vor jedem neuen Versuch durch Ausglühen von Calomel befreit.

Für die Versuche wird die normale, aus 1 Volumen 5 %iger Merkurichlorid- und 2 Volumen 4 %iger Ammoniumoxalatlösung zusammengesetzte Mischung verwendet.

Während bei den Vorversuchen das Potential sich auf — 0,257 bis — 0,250 V einstellt, konstatieren wir nun bei der Mehrzahl der Versuche ein höheres Potential der Mischung von — 0,252 bis — 0,232 V. Bei kurzer Dauer der Beobachtung hielt sich dieses Potential konstant. Bei längerem Verweilen im Dunkeln jedoch stieg, im Gegensatz zu den Beobachtungen der Vorversuche, das Potential um 0,010—0,014 V, um sich erst dann konstant auf — 0,242 bis — 0,232 V einzustellen. Manchmal ist dieses höhere Potential sofort bei der Füllung vorhanden, und steigt dann im Dunkeln nicht weiter. Ist entweder durch langes Verweilen im Dunkeln oder sofort nach dem Füllen ein solch hohes Potential entstanden, so lässt sich bei Beginn der Belichtung nicht mehr der bei den Vorversuchen beobachtete Potentialanstieg von 0,01 V beobachten. Daraus muss geschlossen werden, dass schon im Dunkeln eine Reduktion eintritt. Dehnt man die Beobachtung im Dunkeln auf sehr lange Zeiträume, etwa 12—15 Stunden aus, wie dies bei Versuch I und anderen hier nicht näher angeführten Ver-

suchen der Fall war, so findet man, dass das Potential noch weiter bedeutend steigt. Bei der Untersuchung zeigte sich dann, dass auf dem Platin sich ein grauer, flockiger Belag abgesetzt hatte, der vollkommen verschieden war von dem bei der Belichtung sich bildenden rein weissen und feinblättrigen Niederchlag.

Ich suchte nach Gründen für diese merkwürdige Erscheinung. In erster Linie war es möglich, dass während langer Zeit im Dunkeln von selbst eine Zersetzung stattfindet, dass also das Ammoniumoxalat auch ohne Mitwirkung des Lichts, auf rein chemischem Weg, reduzierend wirken könnte. Um das festzustellen, gab ich in 2 Kölbchen je 30 ccm der Mischung, und zwar war die in dem einen Kölbchen aus frisch bereiteten Lösungen, die in dem andern aus längere Zeit aufbewahrten Lösungen zusammengesetzt. Beide Mischungen wurden im Dunkeln 4 Wochen sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit zeigte sich in beiden Kölbchen nur eine ganz unbedeutende Trübung. Für sich erleidet also die Mischung im Dunkeln kaum eine nennenswerte Veränderung.

Eine zweite Möglichkeit lag in der Verwendung des Gummirings. Da Gummi immer schwefelhaltig ist, so könnte die Bildung von Schwefelquecksilber eintreten und damit das Potential entsprechend in die Höhe gehen. Ein derartiger Einfluss musste aber verschwinden, nachdem der Gummiring zu einer grossen Anzahl von Versuchen benützt worden ist, da dann sicher die schwefelhaltigen Körper daraus entfernt sind. Bei der Wiederholung dieser Versuche mit einem schon sehr oft benützten Gummiring zeigte die Mischung wieder das gleiche Verhalten wie bei den Vorversuchen. Das Potential stellte sich im Dunkeln auf — 0,26 bis — 0,25 V ein und hielt sich auf diesem Wert konstant. In den ersten 2—5 Minuten der Belichtung findet eine Potentialzunahme von 0,01 V statt, dann ist der weitere Potentialverlauf derselbe wie bei den ersteren Versuchen. Es scheint also in der Tat, als ob dem Schwefelgehalt

des Gummirings dieses gegen die Vorversuche abweichende Verhalten zugeschrieben werden muss.

Auffallend war das Verhalten der Lichtelektrode vor Gewittern oder an schwülen Tagen. Schon innerhalb kurzer Zeit stieg das Potential der frisch beschickten Elektrode im Dunkeln bis auf den Wert der sonst zu Ende der Belichtung auftrat, sodass es unter diesen Bedingungen unmöglich war Versuche durchzuführen.

Bei allen folgenden Versuchen mit dem neuen Apparat wurde, um ein relatives Mass der herrschenden Lichtverhältnisse zu haben, die Lichtintensität vermittelst eines photographischen Expositionsmessers bestimmt und die Zeit angegeben, die zur Schwärzung bis zur Farbengleichheit mit der dunklen Standardfarbe nötig ist. (Aktinometerzeit).

Versuch 1. (28 V.)

Aktzt. 90—180 Sek. Beginn der Belichtung: 8^{20}.

Potential in V.	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.
● [1]							
— 0,252	0	— 0,194	40	— 0,175	130	— 0,097	220
— 0,204	930	— 0,193	70	— 0,163	150	— 0,035	285
O [1]							
— 0,204	0	— 0,186	90	— 0,146	170	— 0,017	340
— 0,200	20	— 0,182	110	— 0,125	195	— 0,012	436

Wie dieser Versuch zeigt, geht bei den kleinen Substanzmengen die Reduktion sehr rasch vor sich, selbst bei den ungünstigen Lichtverhältnissen ist nach ca. 3 Stunden der chemische Prozess beendet. Der Verlauf der Potentialänderung bestätigt vollkommen die Richtigkeit unserer theoretischen Ueberlegung. Das Potential steigt bei der Belichtung zunächst sehr langsam, bis der Wert — 0,182 bis — 0,173 V erreicht ist, was nach 110—130 Minuten der Fall ist. Bei diesem Punkt nun setzt ein sehr kräftiges An-

[1] ● = Dunkel, O = Belichtet

steigen des Potentials ein, das nach einer weiteren Belichtung von 55 Minuten bei — 0,035 V fast sein Ende erreicht hat. Das Potential steigt dann zwar noch etwas weiter, aber nur sehr langsam, um allmählich abzuklingen. Bei — 0,182 bis — 0,173 V ist nach unserer Annahme ein Reduktionsstadium erreicht, bei dem alles Merkurisalz dissoziiert ist, sodass nun bei weiterer Belichtung eine rasche Abnahme der Merkuriionenkonzentration stattfindet. Aus dem Umstand, dass bei Erreichung dieses Potentials bereits eine sehr grosse Menge von Calomel ausgeschieden ist und eine weitere Zunahme der Niederschlagsmenge nicht mehr beobachtet werden kann ist zu schliessen, dass der chemische Prozess bei Einsetzen der raschen Potentialänderung schon fast beendet ist und bestätigt so unsere theoretische Ueberlegung.

Der folgende Versuch, der unter ziemlich den nämlichen Lichtverhältnissen ausgeführt wurde, zeigt einen mit Versuch 1 ganz übereinstimmenden Verlauf.

Versuch 2.

Aktzt.: 90—180 Sek. Beginn der Belichtung: 11^{00}.

Potential in Volt	Nach Minut	Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.
— 0,246	0	— 0,231	60	— 0,071	210
— 0,232	90	— 0,228	75	— 0,061	240
— 0,232	0	— 0,173	150	— 0,059	285
— 0,232	30	— 0,133	180	— 0,048	330

Die rasche Potentialzunahme setzt bei diesem Versuch zwischen — 0,228 V und — 0,173 V ein.

Da nun bei diesen Versuchen die Messung über Mittag unterbrochen worden war und der Punkt von dem ab ein rasches Ansteigen des Potentials vor sich geht gerade in diese Zeit fällt, ist dieser daraus nicht genau zu bestimmen. Dies soll durch die folgenden Versuche geschehen.

Versuch 3.

Aktzt.: 30 Sekunden. Beginn der Belichtung: 12^{30}.

Potential in Volt	Nach Minut.	Potential in Volt	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.
●					
— 0,241	0	— 0,224	30	— 0,104	130
— 0,232	75	— 0,215	40	— 0,068	150
— 0,228	135	— 0,203	60	— 0,057	180
○					
— 0,228	0	— 0,178	80	— 0,048	210
— 0,226	20	— 0,144	105	— 0,047	250

Versuch 4.

Aktzt.: 40 Sekunden. Beginn der Belichtung: 9^{30}.

Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut
●					
— 0,237	0	— 0,226	10	— 0,145	60
— 0,232	30	— 0,219	30	— 0,077	67
○					
— 0,232	0	— 0,196	50	— 0,077	95

Versuch 5.

Aktzt: 30 Sekunden. Beginn der Belichtung: 1^{35}.

Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut	Potential	Nach Minut.
●					
— 0,242	0	— 0,219	40	— 0,063	125
— 0,230	80	— 0,193	60	— 0,063	145
○					
— 0,230	0	— 0,145	72		
— 0,225	20	— 0,077	91		

Während bei Versuch 3 mit Erreichung des Potentials — 0,224 V eine rasche Potentialzunahme einsetzt, ist dies bei Versuch 4 und 5 bei — 0,219 V der Fall.

Stimmen diese 3 letzten Versuche sehr gut unter sich überein, so zeigen sie jedoch eine bedeutende Abweichung gegenüber Versuch 1; denn dort wurde der Beginn der Poten-

tialzunahme zwischen —0,182 und —0,173 V festgestellt. Während nun die letzten Versuche bei sehr günstigen Lichtverhältnissen ausgeführt wurden, waren sie bei Anstellung des Versuchs 1 sehr schlecht. In den abweichenden Lichtverhältnissen muss demnach der Grund dieses verschiedenen Verhaltens gesucht werden. Leicht denkbar wäre, dass bei der Schnelligkeit mit der die Reduktion sich abspielt die Einstellung des Potentials dem chemischen Vorgang nicht rasch genug folgen kann. Daraus ergäbe sich eine Verschiebung der chemischen und elektrischen Phase, in der Art, dass diese hinter der ersteren nachhinkt. Hat nun der, der Einstellung des Potentials vorauseilende chemische Prozess das Stadium erreicht, von dem ab bei weiterer Reduktion eine bedeutende Abnahme der Merkurriionenkonzentration stattfindet, so wird dies zur Folge haben, dass bei fernerer Belichtung das Potential plötzlich rasch zu steigen beginnt, bevor es noch Zeit hatte sich auf den, diesem Stadium entsprechenden, Wert einzustellen. Klar ist, dass bei ungünstigen Lichtverhältnissen, wenn die Reduktion eine weniger rasche ist, dieses Nachhinken der Einstellung nicht so stark sein wird, wie bei schnellerer Reduktion bei günstigen Lichtverhältnissen.

Ist wirklich eine solche Phasenverschiebung vorhanden, die durch die verzögerte Einstellung zu Stande kommt, so muss das Potential noch eine Weile weitersteigen, wenn nach vorausgegangener Belichtung verdunkelt wird.

Versuch 6.

Regenwetter. Beginn der Belichtung 9^{00}.

Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut	Potential	Nach Minut
●					
—0,242	0	—0,232	90	—0,191	190
—0,242	30	—0,222	110	●	
o		●		—0,174	210
—0,242	0	—0,213	130	—0,126	230
—0,237	10	—0,213	150	—0,087	250
—0,235	80	o		—0,077	280
		—0,203	170	—0,077	335

Nachdem ein Potential von — 0,222 V erreicht war wurde verdunkelt und wir sehen, dass das Potential wirklich im Dunkeln weiter steigt bis — 0,213 V, um sich auf diesen Wert konstant einzustellen, dass also in der Tat eine solche Phasenverschiebung vorhanden ist. Als Konstanz eingetreten war, wurde wieder weiter belichtet. Wie bei Versuch 1 setzt auch hier bei ungünstigen Lichtverhältnissen das rasche Ansteigen des Potentials bei einem höheren Wert ein, als bei den Versuchen 3, 4 und 5. Wurde nun abermals verdunkelt, so zeigt sich nun überraschenderweise, dass der Verlauf im dunkeln zu Ende geht, in derselben Weise, wie wenn weiter belichtet worden wäre. Daraus muss man schliessen, dass der chemische Prozess bei Aufhebung der Belichtung bereits sein Ende erreicht hatte. Da nun, wie schon erwähnt, eine kräftige Aenderung der Merkuriionenkonzentration, und damit eine bedeutende Potentialänderung erst dann einsetzen wird, wenn der chemische Vorgang fast sein Ende erreicht hat, ist leicht denkbar, dass sich die Reduktion von diesem Stadium bis zur Beendigung so ausserordentlich rasch abspielt, dass sie, bei der langsamen Einstellung des Potentials, der elektrischen Phase weit vorauseilt und mit Eintritt der raschen Potentialzunahme somit der chemische Vorgang bereits beendet ist. Wenn diese Erklärung richtig ist, so kann mit dem Eintreten der raschen Potentialsteigung das Licht für den weiteren Verlauf derselben von keiner Bedeutung mehr sein, derselbe muss sich von da ab beim Verdunkeln genau in der gleichen Weise abspielen, wie wenn weiter belichtet würde.

Versuch 7.

Aktinometerzeit: 60 Sekunden. Beginn der Belichtung: 9^{30}.

Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.
●					
— 0,232	0	— 0,218	20	— 0,164	75
— 0,221	75	- - 0,216	40	— 0,087	95
o		●			
— 0,221	0	— 0,199	50	— 0,087	115

Nachdem das Potential sich im Dunkeln auf — 0,087 V konstant eingestellt hatte, wurde wieder belichtet, um zu prüfen, ob der Prozess wirklich sein Ende erreicht hat. Dies ist auch der Fall, denn es fand auch nach langem Belichten keine weitere Veränderung des Potentials mehr statt

Versuch 8.

Aktinometerzeit: 30 Sekunden. Beginn der Belichtung: 1^{40}.

Potential	Nach Minut	Potential	Nach Minut	Potential	Nach Minut.
●					
— 0,232	0	— 0,223	30	— 0,087	100
— 0,230	50	— 0,213	50	— 0,087	115
o		●			
— 0,230	0	— 0,184	70		
— 0,229	10	— 0,131	90		

Versuch 9.

Aktinometerzeit: 40 Sekunden. Beginn der Belichtung: 9^{30}.

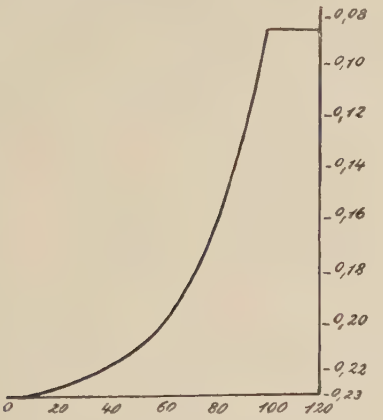
Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.	Potential	Nach Minut.
●					
— 0,242	0	— 0.232	40	— 0,155	110
— 0,242	30	— 0,229	50	— 0,072	130
o		— 0,213	70	— 0,072	145
— 0,242	0	●			
— 0,237	20	— 0,193	90		

Das plötzliche Ansteigen des Potentials setzte bei diesen Versuchen, die alle bei günstigen Lichtverhältnissen ausgeführt wurden, beim Potential — 0,229 bis — 0,216 V ein, welcher Wert sehr gut mit den bei Versuch 3, 4 und 5 beobachteten übereinstimmt.

Aus diesen Versuchen 7, 8 und 9 geht unzweifelhaft hervor, dass der Verlauf der Potentialänderung in der Tat derselbe ist, wenn mit Eintritt der kräftigen Potentialzunahme verdunkelt wird, wie beim Durchbelichten bis zum Ende, dass also der chemische Prozess bei dem besprochenen Punkt bereits beendet ist.

Wird der Verlauf der Potentialänderung durch Kurven dargestellt, so zeigt sich dass die Kurven für die Versuche mit durchgehender Belichtung bei gleichen Lichtverhält-

nissen fast vollständig mit den Kurven der Versuche, bei denen mit Eintritt des energischen Ansteigen des Potentials verdunkelt wurde, übereinstimmen. Es ist hier nur eine Kurve für Versuch 8 angegeben, um ein anschauliches Bild des Potentialsverlauf zu geben. Auf der Abscisse sind die Belichtungszeiten in Minuten, auf der Ordinate die zugehörigen Potentiale in Volt aufgetragen.



Die Periode bis zum Beginn der raschen Potentialzunahme kann als elektrische Induktionsperiode aufgefasst werden. Die Dauer derselben hängt, wie die folgende Tabelle zeigt, von der Intensität der Bestrahlung ab.

Versuche	Lichtverhältnisse	Aktinometerzeit	Dauer der Induktionsper.
1, 2, 6	Trüb, Regen	90—180 Sek.	90—130 Min.
3, 4, 5, 7. 8, 9	Klar	30—50 Sek.	30—50 Min.

Je kräftiger die Belichtung, desto eher ist eben die nötige weitgehende Reduktion erreicht.

Während das Edersche Gemisch sich wohl sehr gut für ein chemisches Photometer eignet, lassen die aus den Versuchen sich ergebenden Tatsachen, dass für den grössten Teil der Belichtung die Potentialänderung durchaus nicht proportional der chemischen Aenderung und damit dem photochemischen Effekt verläuft und dass ferner der Beginn der kurzen Periode am Schluss des Prozesses, während der eine solche Proportionalität möglich ist, sich wegen der Phasenverschiebung nicht feststellen lässt, dieses Gemisch vollkommen ungeeignet zur Verwendung für ein elektrisches Photometer erscheinen.

II. Teil.

Versuche mit einem Gemisch von Ferrichlorid und Ammoniumoxalat.

Im vorigen Teil der Arbeit wurde gezeigt, dass die elektromotorischen Verhältnisse bei der Eder'schen Mischung diese für ein brauchbares elektrisches Photometer durchaus ungeeignet machen.

Die Anforderungen die an ein solches zu stellen sind, lassen sich in folgende zusammenfassen:

1. Die Potentialänderung in einer bestimmten Zeit soll proportional sein der Grösse der chemischen Veränderung.

2. Diese letztere soll gleichmässig mit der Belichtung fortschreiten und proportional dem Produkt aus Intensität des zur Wirkung gelangten Lichts und Belichtungsdauer sein.

3. Die Aenderung des Potentials soll gleichzeitig mit der sie hervorbringenden chemischen Aenderung erfolgen, also nicht gegen diese nachhinken.

4. Im Verlaufe der Lichtreaktion soll kein unlöslicher Körper gebildet werden, der die Gleichmässigkeit der Bestrahlung stört.

Bei der Eder'schen Mischung ist nur Bedingung 2 erfüllt, während gerade das Ausfallen des unlöslichen Calomels leicht die Grösse der chemischen Veränderung zu bestimmen gestattet.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei der Mischung von Ferrichlorid und Oxalsäure, die Marchand für sein Photometer benützte. Setzt die Verwendung dieser Mischung für ein chemisches Photometer die Erfüllung der Bedingung 2 voraus, so ist auch Bedingung 4 praktisch erfüllt, denn eine Ausscheidung von Ferrooxalat kann, wie die Versuche zeigen, erst am Schluss des Prozesses auftreten, der für die Messung nicht mehr in Betracht kommt. Theoretische Betrachtungen ergeben auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Potentialänderung proportional der chemischen Veränderung verläuft. Diese günstigen Ver-

hältnisse liessen diese Mischung sehr für meine Zwecke geeignet erscheinen.

Als reduzierende Substanz wurde nicht wie beim Photometer von Marchand, Oxalsäure, sondern oxalsaures Ammon verwendet, da dadurch der störende Einfluss von sich bildender Salzsäure vermieden wird.

Analog wie beim Eder'schen Gemisch könnte der chemische Vorgang nach folgender Gleichung vor sich gehend gedacht werden:

$$2\ Fe\ Cl_3 + (N\ H_4)_2\ C_2\ O_4 \rightarrow 2\ Fe\ Cl_2 + 2\ N\ H_4\ Cl + 2\ CO_2$$

Es ist jedoch anzunehmen, dass in der unbelichteten Mischung nicht Ferrichlorid vorhanden ist, sondern, je nach den zugegebenen Oxalatmengen, sich Ferrioxalat oder Ferriammonoxalat bildet. Ebenso wird es von der Menge des Reduktionsmittels abhängen ob bei der Reduktion Ferrochlorid, Ferrooxalat oder ein Doppelsalz von Ferro- und Ammonoxalat entsteht.

Die Lichtreaktion wird sich, wie bei der Eder'schen Mischung nicht zwischen den undissoziierten Molekülen, sondern zwischen den Ferri- und Oxalationen abspielen. Dabei geht das Ferriion unter Abgabe einer positiven Ladung in Ferroion über, wobei das Oxalation entladen wird und in Kohlendioxyd zerfällt. Das Potential ist bestimmt durch das Verhältnis der Konzentrationen der in der Lösung vorhanden Ferri- und Ferroionen. Es gilt für das Potential E:

$$E = Eo + RT \ln \frac{Fe^{***}}{Fe^{**}}$$

Mit Abnahme der Ferriionen und Zunahme der Ferroionen steigt das Potential. Wir müssen schon vor der Belichtung eine sehr kleine Zahl von Ferroionen in der Lösung vorhanden annehmen. Das Potential im Dunkeln ist bestimmt durch das Verhältnis einer sehr grossen Ferriionenkonzentration zu einer sehr kleinen Ferroionenkonzentration. In dem Masse als durch den Reduktionsvorgang die Zahl der Ferriionen in der Lösung abnimmt muss die der Ferroionen zunehmen. Während bei der Eder'schen Mischung mit Sättigung der Lösung an Calomel die Merkuroionenkonzentration

konstant blieb, eine Potentialänderung also nur mehr durch das Abnehmen der Merkuriionenzahl zu Stande kommen konnte, haben wir hier zwei Faktoren, die sich in ihrer Wirkung unterstützen: Abnahme der Ferriionen und Zunahme der Ferroionen. Die Potentialänderung muss schon bei geringer Reduktion, also nach kurzer Belichtung, eine kräftige sein.

Die Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz wird nicht quantitativ verlaufen, sondern es wird schliesslich, wenn die Ferroionenkonzentration eine sehr grosse geworden ist, ein Gleichgewichtszustand erreicht werden, bei dem aber nur mehr sehr geringe Mengen von Ferrisalz vorhanden sein können.

Apparat und Versuchsanordnung sind dieselben wie bei den Versuchen mit der Eder'schen Mischung.

Gemessen wurde gegen die 0,1 n Calomel-Elektrode und ihr das Potential 0 erteilt. Die angegebenen Potentiale bedeuten die Ladung der Lösung.

Untersucht wurde eine Reihe von Mischungen mit Zusatz verschiedener Oxalatmengen. Zunächst ging ich von einer Mischung aus die analog der Eder'schen Mischung aus 1 Volumen 5%iger Ferrichlorid- und 2 Volumen 4%iger Ammoniumoxalatlösung zusammengesetzt war.

I.

Versuche mit einer Mischung von 1 Volumen 5%iger Ferrichlorid- und 2 Volumen 4%iger Ammonoxalatlösung.

Das Potential dieser Mischung ist im Dunkeln +0,07 bis +0,09 V. Dasselbe hatte sich nach 2 Stunden nicht geändert. Nach sehr langer Zeit (ca. 17 Stunden) stieg es um 0,02 V. Im Dunkeln muss demnach eine sehr geringe Reduktion stattgefunden haben. Dies ist leicht erklärlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die Wirkung des Lichts in den meisten Fällen eine katalytische, also reaktionsbeschleunigende ist. Das Ammonoxalat vermag auch ohne die Mitwirkung des Lichts Ferrisalz zu Ferrosalz zu verwandeln, jedoch geht diese Reduktion nur ausserordent-

lich langsam vor sich, während sie im Licht durch die reaktionsbeschleunigende Wirkung desselben eine sehr rasche ist. Die Potentialzunahme von 0,02 V innerhalb 17 Stunden ist von keiner Bedeutung, wenn man vergleicht, dass dieselbe Potentialzunahme bei Versuch 1 schon durch eine Belichtung von weniger als 1 Minute bewirkt wird.

Die Belichtungen wurden ohne Unterbrechung durchgeführt.

Versuch 1. (3. V. 07.)

Klarer Tag; im Schatten. Beginn der Belichtung: 9^{00}.

P[1])	B[1])	D[1])	P	B	D
●					
+ 0,069	0	0	+ 0,224	5′	0,015
+ 0,069	2 Std.	0	+ 0,234	10′	0,010
o					
+ 0,069	0	0	+ 0,244	10′	0,010
+ 0,125	2′	0,056	+ 0,253	10′	0,009
+ 0,136	2′	0,009	+ 0,263	25′	0,010
+ 0,146	1′	0,010	+ 0,273	15′	0,010
+ 0,156	2′	0,010	+ 0,283	15′	0,010
+ 0,161	2′	0,005	+ 0,292	15′	0,009
+ 0,176	3′	0,015	+ 0,294	15′	0,002
+ 0,186	5′	0,010	+ 0,340	132′	0,046
+ 0,198	5′	0,012	+ 0,340	23′	0,000
+ 0,209	5′	0,011			

Versuchsdauer: 302′.

Die Mischung, die vor der Belichtung von hellgrüner Färbung ist, färbt sich während der Belichtung gelb; wird diese sehr lange fortgesetzt, so scheidet sich zuletzt ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus und es tritt sichtbare Kohlensäureentwicklung auf. Der Niederschlag kann nichts anderes als Ferrooxalat sein. Da dieses in einem Ueberschuss von Ammonoxalat löslich ist, so kann es sich erst gegen Schluss der Belichtung ausscheiden, wenn der grösste Teil des Ammonoxalats zersetzt ist. Ebenso wird

[1]) P = Potential; B = Zeit zwischen zwei aufeinderfolgenden Messungen; D = Der Belichtung B entsprechende Potentialzunahme in Volt. ′ = Minuten, ″ = Sekunden.

Kohlensäureentwicklung erst ganz spät eintreten, da das anfänglich gebildete Kohlendioxyd gelöst bleibt.

Versuch 2.

Lichtverhältnisse wie bei Versuch 1. Beg. d. Bel.: 8^{00}.

P	B	D	P	B	D
●					
+0,087	0		+0,166	3′	0,010
+0,088	2 Std.		+0,176	5′	0,010
+0,107	17 Std.		+0,195	7′	0,019
○					
+0,107	0	0	+0,205	5′	0,010
+0,112	30″	0,005	+0,215	10′	0,010
+0,117	30″	0,005	+0,224	10′	0,009
+0,127	1′	0,010	+0,234	15′	0,010
+0,137	3′	0,010	+0,244	15′	0,010
+0,156	5′	0,019	+0,254	15′	0,010

Versuchsdauer: 95′.

Die Belichtung wurde hier nicht weiter geführt als bis zum Potential +0,254 V, da, wie Versuch 1 zeigt, die Potentialänderung bei der weiteren Belichtung immer kleiner wird und allmählich ausklingt, für uns aber nur die empfindlichere erste Periode von Bedeutung ist.

Die äusseren an der Mischung auftretenden Erscheinungen, wie Veränderung der Farbe, sichtbare Kohlendioxydentwicklung sind hier und bei allen folgenden Versuchen dieselben wie bei Versuch 1.

Wir sehen, dass mit dem Augenblick der Belichtung auch schon ein Ansteigen des Potentials einsetzt. Daraus, wie auch aus der sofortigen Konstanz im dunkeln, ist auf eine schnelle und genaue Einstellung des Potentials zu schliessen.

Die Zunahme des Potentials ist besonders zu Beginn der Belichtung eine ausserordentlich energische. So stieg dasselbe bei Versuch 1 in 2 Minuten um 0,056 V. Bei Versuch 2, der unter gleichen Lichtverhältnissen ausgeführt wurde, betrug die Potentialzunahme nach derselben Belichtungsdauer nur 0,02 V. Es ist jedoch zu beachten,

dass hier während der langen Beobachtung im Dunkeln das Potential infolge einer geringen Reduktion bedeutend gestiegen, also zu Beginn der Belichtung schon viel höher war als bei Versuch 1. Nach 2 Minuten Belichtung ist in beiden Fällen fast das gleiche Potential erreicht. (Versuch 1 +0,125 V; Versuch 2 +0,127 V). Dieses Steigen des Potentials im Dunkeln geschieht also auf Kosten der Empfindlichkeit in der ersten Belichtungsperiode. Nach der raschen Potentialsteigung in den ersten Minuten der Belichtung folgt eine längere Periode, in der die Zunahme weniger energisch, aber sehr gleichmässig vor sich geht. Dann nimmt die Empfindlichkeit langsam ab und klingt allmählich aus.

Wie bei Versuch 2 wird bei allen folgenden die Belichtung nicht bis zum vollständigen Ausklingeu durchgeführt, sondern nur die ersten empfindlichen Perioden beachtet.

Wurde bei den Versuchen 1 und 2 die Belichtung im Schatten vorgenommen, so wird sie bei den folgenden im direkten Sonnenlicht durchgeführt.

Da bei der Intensität desselben und der grossen Empfindlichkeit in der Anfangsperiode die Messung der Potentialänderung nicht rasch genug folgen könnte, wurden die ersten Belichtungen so ausgeführt, dass 10 Sekunden belichtet, dann verdunkelt und gemessen wurde. Ist die erste empfindliche Periode vorüber, so geht die weitere Belichtung ohne Unterbrechung vor sich.

Versuch 3.

Heller Tag; direktes Sonnenlicht. Beg. d. Bel.: 10^{30}.

P	B	D	P	B	D
● +0,089	0		+0,244	1′	0,020
○ +0,089	0	0	+0,254	1′	0,010
+0,117	10″	0,028	+0,263	1′	0,009
+0,195	2′	0,078	+0,273	1′	0,010
+0,224	1′	0,029	+0,293	4′	0,020

Versuchsdauer: 11′ 20″.

Versuch 4.

Licht wie bei 3. Beg. d. Bel.: 11^{30}.

P	B	D	P	B	D
O					
+0,079	0	0,000	+0,195	1′	0,019
+0,107	10″	0,028	+0,234	2′	0,039
+0,117	6″	0,010	+0,244	1′	0,010
+0,137	8″	0,020	+0,263	2′	0,019
+0,156	16″	0,019	+0,273	2′	0,010
+0,176	30″	0,020	+0,293	4′	0,020

Versuchsdauer: 13′ 10″.

Beide Versuche sind unter gleichen Lichtverhältnissen ausgeführt und zeigen dementsprechend einen sehr übereinstimmenden Verlauf. Die Potentialzunahme ist bei der grossen Lichtintensität schon bei ganz kurzer Belichtung eine sehr bedeutende. So betrug sie bei beiden Versuchen in den ersten 10 Sekunden 0,028 V; nach weiteren 2 Minuten Belichtung ist ein Potential von +0,195 V erreicht. Da bei Versuch 3 das Potential zu Beginn der Belichtung um 0,01 V höher war, als bei Versuch 4, so fand demnach bei ersterem in diesen 2 Minuten eine Zunahme von 0,078 V, bei letzterem eine solche von 0,088 V statt. Wie bei Versuch 1 und 2 machen wir auch hier wieder die Beobachtung, dass nach einer bestimmten Belichtungsdauer ein gleiches Potential erreicht ist.

Da die Zusammensetzung der Mischung analog der Eder'schen eine ganz willkürliche ist, wurden bei den weiteren Versuchen genau definierte Lösungen verwendet und diese gemäss den unten angegebenen Reaktionsgleichungen gemischt.

Der chemische Vorgang der sich beim Mischen von Ferrichlorid und Ammonoxalat und beim Belichten dieser Mischung abspielt muss folgendermassen gedacht werden.

Beim Mischen der beiden Lösungen im Dunkeln findet eine Umsetzung zum Ferrisalz der Oxalsäure beziehungsweise zu einem Ferriammonoxalat statt. Welcher dieser Körper entsteht wird von der Menge des zugegebenen

Oxalats abhängen. Diese Salze sind von hellgrüner Farbe, wie sie auch die unbelichtete Mischung zeigt.

Wird dieses Ferrioxalat belichtet so wird es zu Ferrosalz reduziert. Welches Ferrosalz sich dabei bildet wird von den vorhandenen Ammonoxalatmengen abhängen.

Je nachdem dieses oder das Ferrichlorid im Ueberschuss vorhanden ist ergeben sich 3 Fälle.

1 Es wird Ammonoxalat im Ueberschuss zugegeben. Man muss dann annehmen, dass in der unbelichteten Mischung Ferriammonoxalat vorhanden ist. Bei der Reduktion am Licht wird, bei dem Ueberschuss an Reduktionsmittel, Ferroammonoxalat gebildet werden; der Vorgang kann nach der folgenden Gleitung gedacht werden:

$$Fe_2(C_2O_4)_4(NH_4)_2 + (NH_4)_2C_2O_4 + 6NH_4Cl \rightarrow Fe(C_2O_4)_2(NH_4)_2 + 2CO_2 + 6NH_4Cl$$

2. Die Oxalatmenge reicht gerade aus, um alles Ferrisalz vor der Belichtung in das Ferrioxalat und durch die Reduktion desselben am Licht dieses in das Ferrooxalat überzuführen:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 + 6NH_4Cl \rightarrow 2FeC_2O_4 + 2CO_2 + 6NH_4Cl$$

3. Die Menge des Oxalats ist gerade so gross, dass alles Ferrisalz zu Ferrochlorid reduziert werden kann:

$$2FeCl_3 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow 2FeCl_2 + 2CO_2 + 2NH_4Cl$$

Entsprechend diesen Gleichungen ergeben sich drei Mischungsverhältnisse von Ferrichlorid und Ammonoxalat:

$$FeCl_3 : (NH_4)_2C_2O_4 = 2 : 5$$
$$FeCl_3 : (NH_4)_2C_2O_4 = 2 : 3$$
$$FeCl_3 : (NH_4)_2C_2O_4 = 2 : 1$$

Ferrichlorid- wie Ammonoxalatlösung waren, da die Löslichkeitsverhältnisse des Ammonoxalats keine grössere zuliessen, von der Konzentration $^1/_4$ Mol. im Liter.

Wurde bei den bisherigen Versuchen die Belichtung ohne Unterbrechung durchgeführt, so soll, um die Genauigkeit der Einstellung zu prüfen, bei diesen Mischungen, nachdem der Potentialverlauf bei durchgehender Belichtung festgestellt ist, auch das Verhalten des Potentials im dunkeln nach vorausgegangener Belichtung studiert werden.

Bei der grossen Schnelligkeit der Zersetzung am Licht wäre es immerhin denkbar, dass die Einstellung dem chemischen Prozess nicht rasch genug folgen kann, also gegen diesen nachhinkt. Dies würde sich dadurch bemerkbar machen, dass beim Verdunkeln nach vorausgegangener Belichtung das Potential noch ein Stück weiter steigen müsste. Ich führte daher für jede Mischung 2 Reihen von Versuchen durch:

A. Es wird ohne Unterbrechung durchbelichtet und der Potentialverlauf beobachtet.

B. Es wird nach vorausgegangener Belichtung verdunkelt und der Potentialverlauf im Dunkeln bis zur Konstanz verfolgt.

II.

Versuche mit einer Mischung von $^1/_4$ Mol. Lösungen von Ferrichorid und Ammonoxalat im Verhältnis 2 : 5.

Diese Mischung zeigt gleich nach der Zusammensetzung ein Potential von +0,06 bis +0,09 V. Dasselbe steigt innerhalb kurzer Zeit auf einen konstanten Wert von +0,11 bis +0,15 V. Bei einigen Versuchen stellte sich sofort nach dem Mischen dieses Potential ein und blieb dann fast konstant.

Die Mischung ist vor der Belichtung von hellgrüner Farbe.

A. Ohne Unterbrechung durchbelichtet.

Versuch 1. (4. VI. 07.)

Heller Tag. Beginn der Belichtung: 11^{30}.

P	B	D	P	B	D
●					
+0,116	0		+0,217	2′	0,012
+0,117	1 Std.		+0,223	2′	0,006
○					
+0,122	0	0	+0,232	2′	0,009
+0,135	20″	0,013	+0,246	2′	0,014
+0,145	40″	0,010	+0,255	5′	0,011
+0,158	2′	0,013	+0,266	9′	0,011
+0,167	2′	0,009	+0,274	10′	0,008
+0,187	4′	0,020	+0,286	20′	0,012
+0,195	2′	0,008	+0,300	20′	0,014
+0,205	2′	0,010	+0,305	25′	0,005

Versuchsdauer: 110′.

Um den Vergleich der Potentialänderung bei den verschiedenen Versuchen zu erleichtern, wurde im folgenden nicht mehr die Potentialänderung bei gegebener Belichtungsdauer bestimmt, sondern die Belichtungsdauer gemessen, die zur Erzielung einer Potentialzunahme von 0,01 V nötig ist. Diese Belichtungszeiten sind so angegeben, dass bei Differenzen von einigen Sekunden auf volle Minuten aufgerundet wird. Die ganz genauen Werte anzugeben ist praktisch schon deshalb nicht möglich, da ja die Messung selbst einige Zeit beansprucht.

Versuch 2.

Heller Tag. Beginn der Belichtung: 9^{30}.

P	B	P	B	P	B
●					
+ 0,145	0	+ 0,185	2′	+ 0,245	4′
+ 0,145	30′	+ 0,195	2′	+ 0,255	6′
o					
+ 0,145	0	+ 0,205	2′	+ 0,265	10′
+ 0,155	30″	+ 0,215	2′	+ 0,275	10′
+ 0,165	30″	+ 0,225	2′	+ 0,285	20′
+ 0,175	1′	+ 0,235	3′	+ 0,295	30′

Versuchsdauer: 95′.

Versuch 3.

Heller Tag. Beginn der Belichtung: 3^{20}.

P	B	P	B	P	B
●					
+ 0,086	0	+ 0,163	15″	+ 0,232	2′
+ 0,128	40′	+ 0,178	30″	+ 0,252	9′
+ 0,130	20′	+ 0,184	1′	+ 0,268	10′
+ 0,130	20′	+ 0,193	2′	+ 0,279	10′
o				+ 0,289	30′
+ 0,130	0	+ 0,203	2′		
+ 0,140	10″	+ 0,213	2′		
+ 0,155	15″	+ 0,222	2′		

Versuchsdauer: 71′ 10″.

Versuch 4.

Heller Tag. Beginn der Belichtung: 1^{30}.

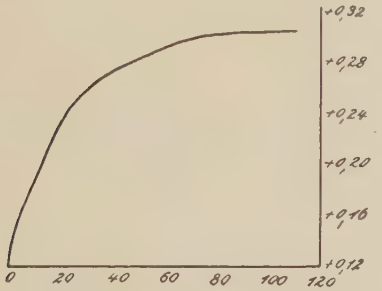
P	B	P	B	P	B
+ 0,150	0	+ 0,215	75″	+ 0,295	15′
+ 0,175	1 Std.	+ 0,225	2′	+ 0,305	15′
+ 0,185	30′	+ 0,235	2′	+ 0,315	20′
0		+ 0,245	$2^1/_2$′	+ 0,325	20′
+ 0,185	0	+ 0,255	$3^1/_2$′		
+ 0,195	45″	+ 0,265	5′		
+ 0,205	60″				

Versuchsdauer: 88′.

Sieht man von den kleinen Abweichungen ab die durch die etwas verschiedenen Lichtverhältnisse bedingt sind, (die Versuche wurden zu verschiedenen Tageszeiten ausgeführt), so zeigen diese Versuche im Ganzen einen übereinstimmenden Verlauf. Die Potentialzunahme ist bei gleicher Belichtungszeit mit Beginn der Belichtung am grössten, hält sich während längerer Dauer sehr gleichmässig und klingt dann allmählich aus. Die Empfindlichkeit in der Anfangsperiode ist bei dieser Mischung geringer als bei Mischung I, was darauf zurückzuführen ist, dass das Potential vor der Belichtung ein höheres ist. Dagegen zeigt der ganze Verlauf eine viel grössere Gleichmässigkeit als dort. Je tiefer das Potential vor der Belichtung, desto grösser ist die Empfindlichkeit in der ersten Belichtungsperiode. Nach 2—3 Minuten ist bei allen Versuchen ein Punkt erreicht, von dem ab der Verlauf ein gleichmässiger und übereinstimmender ist. Um eine Potentialzunahme von 0.01 V zu erzielen, ist dann eine Belichtung von zwei Minuten notwendig. Dieses Verhalten bleibt sich gleich bis ein Potential von + 0,23 bis + 0,24 V erreicht ist; von diesem Wert ab wird die Empfindlichkeit allmählich geringer.

Ein anschauliches Bild des Potentialverlaufs ergibt sich, wenn derselbe in einer Kurve dargestellt wird. Gezeichnet ist hier die Kurve für Versuch 1. Die für Versuch 3 und 4 laufen mit dieser parallel, die Kurve für

Versuch 2 weicht in der Anfangsperiode etwas ab, verläuft bald aber identisch mit der für Versuch 1.



Sehr deutlich wird das anfängliche sehr rasche Ansteigen des Potentials, dann verläuft es längere Zeit sehr gleichmässig und verflacht dann allmählich je mehr es sich dem Endzustand nähert.

B. Nach vorausgegangener Belichtung verdunkelt.

Nachdem kurze Zeit belichtet, wird verdunkelt und das weitere Verhalten des Potentials im Dunkeln beobachtet. Von einer grösseren Zahl von Versuchen, die in dieser Weise durchgeführt wurden und die alle in ihrem Verhalten vollkommen übereinstimmen, sei hier nur ein einziger angeführt.

Heller Tag. Beginn der Belichtung: 11^{00}.

P	B	P	B	P	B
–					
●		+ 0,163	5′	+ 0,220	1′
+ 0,060	0	0		+ 0,288	20′
+ 0,110	50′	+ 0,163	0	●	
+ 0,110	10′	+ 0,200	2′	+ 0,290	10′
0		●		+ 0,290	40′
+ 0,110	0	+ 0,210	5′	0	
+ 0,160	30″	+ 0,210	5′	+ 0,300	15′
●		+ 0,210	15′		
+ 0,160	30″	0			
+ 0,160	8′	+ 0,210	0		

Wir konstatieren, dass fast sofort mit der Aufhebung der Belichtung auch vollständig die Potentialzunahme aufhört; das Potential hält sich im Dunkeln auf dem Wert konstant, den es bei Aufhebung der Belichtung hat. Wird weiter belichtet, so setzt sogleich auch die Potentialzunahme

ein, um bei abermaliger Verdunklung sofort unterbrochen zu werden. Aus diesem Verhalten muss man auf eine rasche und genaue Einstellung schliessen.

III.

Versuche mit einer Mischung von $^1/_4$ Mol. Lösungen von Ferrichlorid und Ammonoxalat im Verhältnis 2 : 3.

Diese Mischung weist vor der Belichtung ein Potential auf, das von dem bei der vorigen Mischung beobachteten ganz verschieden ist. Während dort ein solches von ca. $+0{,}15$ V auftrat, zeigt die jetzige Mischung ein solches von $-0{,}15$ bis $-0{,}22$ V.

Mischung III unterscheidet sich von der vorigen durch einen kleineren Gehalt an Oxalat und in dieser Verminderung des Reduktionsmittels muss der Grund für das tiefere Potential unserer Lösung gesucht werden.

Man kann nun annehmen dass beim Mischen von 2 Volumen Ferrichloridlösung und 5 Volumen Ammonoxalatlösung das Doppelsalz von Ferri- und Ammonoxalat von der Formel $(NH_4)_2\,Fe_2\,(C_2O_4)_4$ sich bildet, während bei einer Mischung im Verhältnis 2 : 3, bei der also kein überschüssiges Oxalat vorhanden ist $Fe_2\,(C_2O_4)_3$ entsteht. Da aber dieses viel weitgehender dissoziiert sein wird als das komplexe Doppelsalz, so wird auch die Zahl der in der Lösung vorhandenen Ferriionen viel grösser sein gegenüber einer, in beiden Fällen gleich grossen Zahl von Ferroionen, als beim Doppelsalz, sodass sich daraus leicht das tiefere Potential der Mischung III erklärt.

Der Wert vor der Belichtung ist nicht bei allen Versuchen der gleiche; er schwankt zwischen $-0{,}22$ und $-0{,}15$ V. Während längerer Zeit steigt das Potential im Dunkeln um 0,01 bis 0,03 V und stellt sich dann fast vollständig konstant ein.

Die Versuche werden in derselben Weise durchgeführt wie bei Mischung II.

A. Ohne Unterbrechung durchbelichtet.

Versuch 1. (6. VI. 07.)

Heller Tag. Beginn der Belichtung 1^{45}.

P	B	P	P	P	B
●					
— 0,153	0	— 0,020	1/2′	+ 0,125	3/4′
— 0,127	35′	— 0,010	1/2′	+ 0,135	1′
— 0,115	20′	0,000	1/2′	+ 0,145	1′
o				+ 0,155	2′
— 0,115	0	+ 0,010[1])	1/2′	+ 0,175	4′
— 0,105	2′	+ 0,030	1′	+ 0,185	4′
— 0,095	1 1/2′	+ 0,050	1′	+ 0,195	5′
— 0,080	3′	+ 0,059	1/2′	+ 0,205	5′
— 0,070	1′	+ 0,068	3/4′	+ 0,215	8′
— 0,060	3/4′	+ 0,077	3/4′	+ 0,225	8′
— 0,050	3/4′	+ 0,085	3/4′	+ 0,225	25′
— 0,040	3/4′	+ 0,095	3/4′		
— 0,030	3/4′	+ 0,115	1 1/2′		

Versuchsdauer: 83′ 15″.

Versuch 2.

Trüber Tag; Regen. Beg. d. Bel. 9^{00}.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,174	0	— 0,068	2′	+ 0,085	1′
— 0,170	15′	— 0,060	2′	+ 0,095	2′
— 0,170	15′	— 0,050	2′	+ 0,105	2′
o		— 0,030	4′	+ 0,115	2′
— 0,170	0	— 0,020	1′	+ 0,125	2′
— 0,165	1/2′	0,000	2′	+ 0,135	3′
— 0,155	1′	+ 0,010	1′	+ 0,145	4′
— 0,145	1′	+ 0,020	1′	+ 0,165	8′
— 0,135	2′	+ 0,030	1 1/2′	+ 0,175	6′
— 0,125	2 1/2′	+ 0,040	1 1/2′	+ 0,185	7′
— 0,105	5′	+ 0,065	3 1/2′	+ 0,195	10′
— 0,095	2′	+ 0,075	1 1/2′		
— 0,076	4′				

Versuchsdauer: 88′.

Da bei diesem Versuch die Lichtverhältnisse sehr ungünstige waren, so sind die Belichtungszeiten entsprechend viel länger als bei vorigem Versuch.

[1]) Das Potential wird positiv.

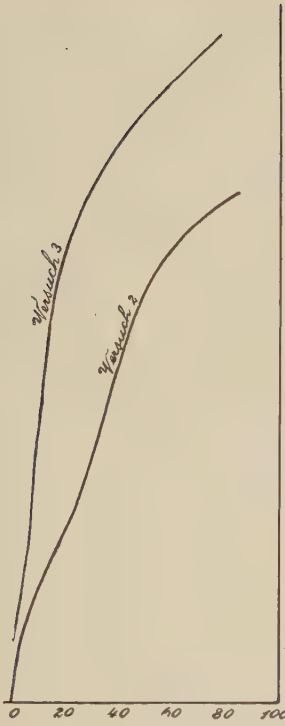
Versuch 3.

Heller Tag. Beg. d. Bel; 9^{30}.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,165	0	— 0,050	1/2′	+ 0,165	1 1/2′
— 0,155	15′	— 0,010	2′	+ 0,185	3′
— 0,155	15′	0,000	1/2′	+ 0,195	2′
0		+ 0,029	1′	+ 0,205	3′
— 0,155	0	+ 0,037	1/4′	+ 0,215	3′
— 0,145	1/2′	+ 0,045	1/4′	+ 0,225	4′
— 0,135	1/2′	+ 0,055	1/2′	+ 0,235	5′
— 0,125	3/4′	+ 0,095	2′	+ 0,245	7′
— 0,115	3/4′	+ 0,105	1/2′	+ 0,255	7′
— 0,106	3/4′	+ 0,115	1/2′	+ 0,275	9′
— 0,096	3/4′	+ 0,125	3/4′	+ 0,285	7′
— 0,087	1/2′	+ 0,135	3/4′	+ 0,315	12′
— 0,077	1/2′	+ 0,145	1′		
— 0,068	1/2′	+ 0,155	1′		
— 0,060	1/2′				

Versuchsdauer: 81′.

Die ausserordentlich grosse Empfindlichkeit in den ersten Minuten der Belichtung, wie wir sie bei den bisherigen Mischungen, besonders bei Mischung I, konstatierten, fehlt hier, wenn auch immerhin eine etwas raschere Potentialänderung ganz am Anfang noch beobachtet werden kann. Die Gesamtempfindlichkeit jedoch ist ganz bedeutend gegenüber Mischung I und II erhöht, da eine viel grössere gesamte Potentialsteigung sich bei gleichen Lichtverhältnissen in kürzerer Zeit abspielt als dort Nach der ersten starken Potentialzunahme nimmt diese dort rasch ab, während hier bei der jetzigen Mischung ein Abklingen erst sehr spät eintritt, sodass der Potentialverlauf für den grössten Teil der Belichtung ein sehr gleichmässiger ist. Eine kleine Abweichung ergibt sich daraus, dass beim Potential von etwa 0,00 V eine etwas gesteigerte Empfindlichkeit zu konstatieren ist. Jedoch wird dadurch die Gleichmässigkeit des Potentialverlaufs nicht wesentlich beeinträchtigt. Der Potentialverlauf wird auch hier durch Kurven anschaulich gemacht, und zwar sind sie für Versuch 2 und 3 angegeben. Der Verlauf im Ganzen ist für alle Versuche derselbe, nur dass die Kurve flacher oder steiler verläuft, je nach den Lichtverhältnissen; so sehen wir, dass die Kurve von Ver-



such 2, der bei schlechten Lichtverhältnissen ausgeführt wurde, ein langsameres Ansteigen zeigt, als Kurve für Versuch 3, bei dem das Licht gut war.

Der Massstab für diese Kurven ist derselbe wie für die Kurven für Mischung II.

Die Gleichmässigkeit des Potentialverlaufs, wie auch die allgemeine grosse Empfindlichkeit lässt gerade diese Mischung in besonderem Grade geeignet zur Verwendung für ein elektrisches Photometer erscheinen.

Um die Genauigkeit der Einstellung zu prüfen, wurde in der gleichen Weise belichtet und verdunkelt wie bei Mischung II.

B. Nach vorausgegangener Belichtung verdunkelt

Versuch 1. (10. VI 07)

Hell. Beginn der Belichtung: 2^{00}.

P	B	B	B	B	B
●		+ 0,060	$1^1/_2$'	+ 0,085	1'
— 0,176	0	+ 0,070	1'	+ 0,095	1'
— 0,165	30'	+ 0,075	$^1/_2$'	+ 0,105	$1^1/_2$'
— 0,153	35'	+ 0,085	$1^1/_2$'	+ 0,125	3'
O		+ 0,105	$1^1/_2$'	+ 0,135	2'
— 0,158	0	+ 0,115	2'	+ 0,145	$2^1/_2$'
— 0,155	$^1/_2$'	+ 0,125	2'	+ 0,165	5'
— 0,145	$1^1/_2$'	+ 0,135	2'	+ 0,175	5'
— 0,135	$1^1/_4$'	●		+ 0,195	10'
— 0,125	$1^1/_4$'	+ 0,145	4'	●	
— 0,115	1'	+ 0,135	9'	+ 0,197	6'
— 0,085	3'	+ 0,126	5'	+ 0,193	25'
— 0,076	$^3/_4$'	+ 0,115	20'	+ 0,175	75'
— 0,069	$^3/_4$'	+ 0,104	10'	O	
— 0,060	$^3/_4$'	+ 0,085	25'	+ 0,175	0
— 0,050	$^3/_4$'	+ 0,085	30'	+ 0,185	3'
— 0,010	3'	+ 0,075	$16^1/_2$	+ 0,215	9'
0,000	$^3/_4$'	O	Std.	+ 0,235	13'
+ 0,040	$2^3/_4$'	+ 0,075	0		

Beim Verdunkeln nach vorausgegangener Belichtung zeigt diese Mischung ein von der vorigen ganz verschiedenes, sehr merkwürdiges Verhalten. Beim Belichten geht die Potentialänderung in normaler Weise vor sich; wird aber nun, nachdem das Potential im Licht +0,135 V. erreicht hat, verdunkelt, so hält es sich nicht wie bei Mischung II auf diesem Wert konstant, sondern steigt zunächst innerhalb 4 Minuten um 0,01 V. und sinkt dann in kurzer Zeit um 0,07 V; dann stellt es sich konstant ein. Wird neuereings belichtet, so steigt das Potential in genau derselben Weise wie vor der Verdunklung. Innerhalb $8^1/_2$ Minuten ist der Wert +0,135 V, der bei Aufhebung der Belichtung vorhanden war, wieder erreicht, während bei der anfänglichen Belichtung 9 Minuten nötig waren damit das Potential von +0,075 V auf +0,135 V stieg. Bei +0,195 V wurde wieder verdunkelt. Auch jetzt steigt das Potential zuerst wenig und sinkt dann; jedoch ist der Rückgang geringer und erfolgt auch erst innerhalb längerer Zeit als bei der ersten Verdunklung. Durch die folgenden Versuche soll dieses Verhalten des Potentials in verschiedenen Stadien der Belichtung weiter studiert werden.

Versuch 2.

Hell. Beg. d. Bel.: 12^{00}.

P	B	P	B	P	B
●				O	
— 0,222	0	— 0,030	1′	+ 0,060	0
— 0,190	1¾ St.	0,000	2′	+ 0,070	¾′
— 0,190	30′	●		+ 0,080	¾′
O		+ 0,030	3′	+ 0,090	½′
— 0,190	0	+ 0,050	4′	+ 0,100	½′
— 0,180	1′	+ 0,060	7′	+ 0,140	2′
— 0,160	2′	+ 0,060	8′	+ 0,180	4′
— 0,150	1½′	O		+ 0,190	1½′
— 0,140	¾′	+ 0,060	0	+ 0,200	1½′
— 0,130	¾′	+ 0,070	2′	●	
●		+ 0,080	1′	+ 0,211	8′
— 0,101	6′	+ 0,120	4′	+ 0,210	10′
— 0,080	17′	●		O	
— 0,080	13′	+ 0,137	11′	+ 0,210	0′
O		+ 0,100	17′	+ 0,220	8′
— 0,080	0	+ 0,080	10′	+ 0,260	10′
— 0,070	1½′	+ 0,076	10′	+ 0,290	30′
— 0,060	1½′	+ 0,060	10′	●	
— 0,050	1′	+ 0,060	10′	+ 0,290	30′

Als die Belichtung aufgehoben wurde nachdem das Potential den Wert —0,13 V erreicht hatte, stieg es im Dunkeln um 0,05 V weiter und wird dann konstant. In diesem Stadium zeigt die Mischung ein umgekehrtes Verhalten wie in den späteren. Die Belichtung wurde wieder aufgenommen und nachdem ein Potential von 0,00 V erreicht war abermals verdunkelt; das Verhalten hat sich gegen die erste Verdunklung nicht geändert. Zum dritten Mal wurde bei +0,12 V verdunkelt, und nun zeigt sich, genau wie bei Versuch 1, dass das Potential steigt bis +0,137 V und dann auf +0,06 V zurückgeht. Diese Umkehr erfolgt fast genau bei demselben Punkt wie beim vorigen Versuch. Nachdem bei +0,06 V Konstanz erreicht war, wurde wieder belichtet bis +0,20 V. Hier tritt, wenigstens innerhalb der beobachteten Zeit, kein Rückgang mehr auf.

Versuch 3.

Licht wie bei 2. Beg. d. Bel.: 12^{30}.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,225	0	— 0,020	3/4′	+ 0,080	50′
— 0,208	30′	0,000	3/4′	+ 0,080	20′
— 0,200	1 1/2 St.	●		0	
0		+ 0,020	1 1/2′	+ 0,080	0
— 0,200	0	+ 0,030	1 1/4′	+ 0,120	2′
— 0,190	1/2′	+ 0,040	1 1/4′	+ 0,130	1′
— 0,180	1/2′	+ 0,050	1 1/2′	+ 0,140	1 1/2′
— 0,170	3/4′	+ 0,060	1 1/2′	+ 0,150	1 1/2′
— 0,160	3/4′	+ 0,070	3 1/2′	+ 0,160	1′
— 0,140	1 1/2′	+ 0,070	25′	+ 0,200	4′
●		0		●	
— 0,120	7′	+ 0,070	0	+ 0,210	2′
— 0,095	8′	+ 0,080	1 1/2′	+ 0,212	6′
— 0,090	12′	+ 0,090	1 1/2′	+ 0,140	18 Std.
— 0,090	15′	+ 0,100	3/4′	0	
0		+ 0,120	2′	+ 0,140	0
— 0,090	0	+ 0,130	1 1/4′	+ 0,150	5′
— 0,080	3/4′	●		+ 0,170	5′
— 0,070	3/4′	+ 0,140	1′	+ 0,190	4′
— 0,050	1 1/2′	+ 0,150	3′	+ 0,200	6′
— 0,040	3/4′	+ 0,130	18′		
— 0,030	3/4′	+ 0,110	16′		

Wir sehen, dass das Verhalten bei diesem Versuch ganz mit dem bei den bisherigen Versuchen beobachteten

übereinstimmt. Das Potential, von dem ab ein Zurückgehen im Dunkeln eintritt, stimmt fast ganz mit dem bei Versuch 1 und 2 beobachteten überein. Wurde beim Wert +0.20 V verdunkelt, so stieg das Potential zunächst, wie bei Versuch 2, dann aber findet innerhalb sehr langer Zeit auch in diesem Stadium ein Zurückgehen statt. Dieses wird also um so träger, je weiter der Prozess fortgeschritten ist.

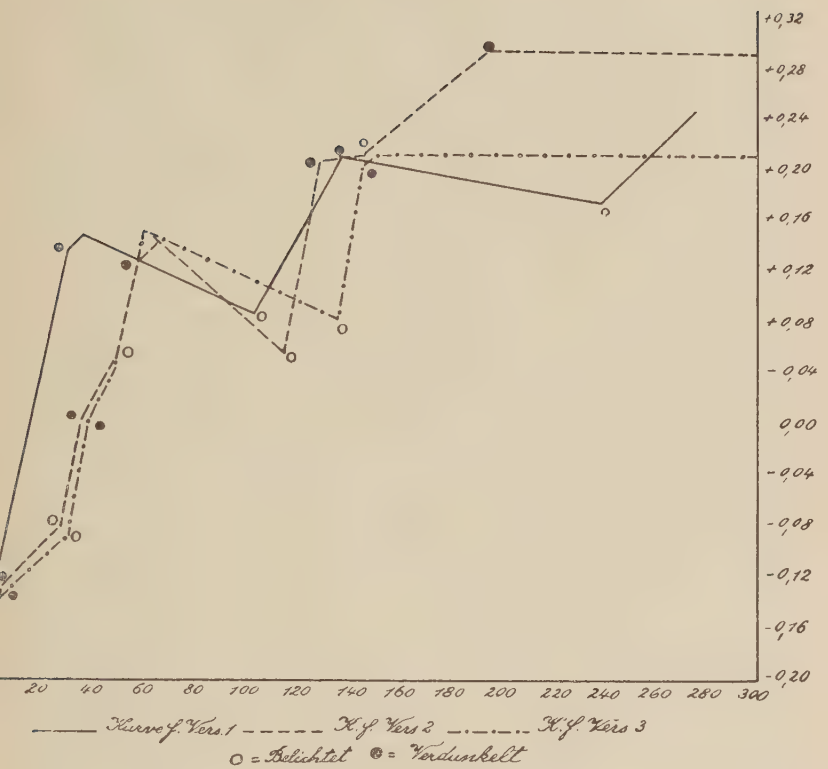
Während bei den bisherigen Versuchen die Lichtverhältnisse günstige waren, wurde der folgende Versuch bei ungünstigem Licht ausgeführt.

Versuch 4.
Trüb; Regen. Beg. d. Bel.: 1^{15}.

P	B	P	B	P	B
●		0			
— 0,185	0	— 0,080	0	+ 0,080	2′
— 0,170	30′	— 0,070	2½′	+ 0,090	2½′
— 0,170	15′	— 0,060	2½′	+ 0,100	2½′
0		— 0,050	2′	0	
— 0,170	0	— 0,030	4′	+ 0,100	0
— 0,160	½′	— 0,020	1′	+ 0,110	2′.
— 0,150	½′	0,000	2′	+ 0,120	1′.
— 0,140	1½′	+ 0,020	2′	+ 0,140	2′
— 0,130	1½′	+ 0,030	½′	+ 0,150	¾′
— 0,110	3′	+ 0,040	½′	+ 0,160	¾′
— 0,100	2′	+ 0,050	1′	+ 0,170	1′
●		+ 0,060	1′	+ 0,180	½′
— 0,090	5′	●		●	
— 0,080	10′	+ 0,070	2′	+ 0,190	2′
— 0,080	20′			+ 0,160	1 Std.

Entsprechend den schlechteren Lichtverhältnissen ist bei diesem Versuch die Potentialzunahme im Licht wie im Dunkeln eine langsamere, das allgemeine Verhalten im Dunkeln jedoch hat sich unter diesen Bedingungen nicht geändert.

Deutlich tritt das ganze Verhalten vor Augen, wenn der Potentialverlauf im Licht wie im Dunkel in Kurven dargestellt wird. Es sind die Kurven für Versuch 1, 2 und 3 gezeichnet, die alle unter den nämlichen Lichtverhältnissen angestellt sind.



Die Kurven zeigen folgenden Verlauf:

Bei der Belichtung steigt das Potential sehr rasch an. Wird nun verdunkelt, so nimmt es noch weiter um einige Hundertelvolt zu und bleibt dann konstant. Dieses Ansteigen im Dunkeln ist weniger schroff als am Licht, was sich in der Zeichnung durch die flachere Anstiegslinie zu erkennen gibt. Wird wieder belichtet, so steigt das Potential in der gleich schnellen Weise wie vor der Verdunklung. Sobald das Potential $+0{,}14$ bis $+0{,}15$ V erreicht ist, ändert sich das Verhalten bei der Verdunklung.

Das Potential steigt nun zwar zunächst in den folgenden Minuten noch etwas, dann aber kehrt sich die Richtung um und das Potential geht zurück bis es sich auf einen konstanten Wert eingestellt. Dieses Zurückgehen

im Dunkeln wird immer träger, je weiter der Prozess bei der Belichtung fortgeschritten ist.

Dieses merkwürdige Verhalten liesse sich vielleicht in folgender Weise erklären:

Die Reaktion zwischen Ferrisalz und Oxalat geht nicht in der Weise vor sich, dass sofort das Oxalat zu Kohlensäure oxydiert wird, sondern es bildet sich zunächst neben Ferrosalz eine labile Zwischenstufe, über deren chemische Zusammensetzung sich keinerlei Angaben machen lassen. Sie hat die Eigenschaft, je nach den Umständen, entweder die Oxalationen zu Kohlensäure zu oxydieren, oder die Ferroionen wieder in Ferriionen zurückzuverwandeln.

Bei der Belichtung wird primär das Ferrisalz zerlegt, die freiwerdende positive Ladung erzeugt das labile Zwischenprodukt, welches bei fortschreitender Belichtung fortlaufend Oxalationen oxydiert. Lässt man also das Licht genügend lange wirken, so ist das Resultat dasselbe, wie es die Formel besagt.

Anders wird es aber sein, wenn nach kurzer Belichtung wieder verdunkelt wird. Es ist dann die Ferroionenkonzentration noch verhältnismässig gering, während sich die Konzentration der Oxalationen nicht wesentlich verringert hat. Die infolge der ersten kurzen Belichtung entstandene Zwischenstufe wird daher hauptsächlich mit den Oxalationen reagieren, ein Vorgang, der eine gewisse Zeit beansprucht. Das Potential muss, da durch diesen Vorgang die Ferroionen zunehmen, im Dunkeln noch weiter steigen, bis die labile Zwischenstufe verbraucht ist; dann tritt Konstanz ein.

Ist nun im Laufe der Belichtung mehr und mehr Ferrosalz entstanden und Oxalationen verschwunden, so kommt ein Punkt, wo die labile Zwischenstufe im Dunkeln in grösserem Masse die Ferroionen zu Ferriionen oxydieren wird; das Potential muss im Dunkeln zurückgehen.

Setzt man die Belichtung so lange fort bis das Oxalat fast vollständig verbraucht ist, so wird nunmehr die labile Zwischenstufe nur mehr in so geringem Masse auftreten

können, dass ihre Reaktion auf die Ferriionen nur mehr sehr schwach erfolgt, das Potential wird in diesem Stadium im Dunkeln nur unbedeutend zurückgehen.

Der kurze Anstieg vor dem Zurückgehen des Potentials kann dadurch erklärt werden, dass die Veränderung der Lösung am Eintrittsort des Lichts in dieselbe erfolgt und der Ausgleich durch Diffusion einige Zeit dauert.

IV.

Versuche mit einer Mischung von $^1/_4$ Mol. Lösungen von Ferrichlorid und Ammonoxalat im Verhältnis 2 : 1.

War bei Mischung III die Oxalatmenge hinreichend, um alles Ferrisalz in das Ferrooxalat überzuführen, so ist hier dieselbe so herabgemindert, dass, wie die späteren Versuche bestätigen werden, der Prozess im wesentlichen auf eine Reduktion des Ferrichlorids zu Ferrochlorid hinausläuft. In der unbelichteten Lösung muss Ferrichlorid als solches vorhanden sein, da die Oxalatmenge so gering ist, dass nur ein Teil des Ferrichlorids zu Ferrioxalat sich umsetzen kann. Dies gibt sich auch schon durch das Aussehen zu erkennen. Während die bisherigen Mischungen vor der Belichtung hellgrün waren, zeigt diese die gelbe Farbe des Ferrichlorids, weil dieses die Farbe des noch vorhandenen Ferrioxalats verdeckt. Da das Ferrichlorid in viel höherem Grade dissoziiert ist als das Ferrioxalat, beziehungsweise das Doppelsalz, so muss die Zahl der Ferriionen viel grösser als bei den anderen Mischungen sein. Für diese Mischung IV ist demnach ein viel niedrigeres Dunkelpotential zu erwarten. Dasselbe beträgt ca. — 0,47 V gegen — 0,20 V bei Mischung III.

Direkt beim Einfüllen der Lösung erhält man im Dunkeln ein Potential von — 0,50 V, welches aber gewöhnlich nicht konstant bleibt, sondern um einige Hundertelvolt steigt, auf Werte von — 0,480 bis — 0,465 V.

Die Versuche werden in derselben Weise durchgeführt wie bisher.

A. Ohne Unterbrechung durchbelichtet.

Versuch 1. (18. X. 07.)

Heller Tag. Beginn der Belichtung: 4^{25}.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,475	0	— 0,350	10′	— 0,150	1½′
o		— 0,330	20′	— 0,140	1′
— 0,475	0	— 0,320	10′	— 0,120	3′
— 0,470	⅓′	— 0,290	11′	— 0,100	3′
— 0,460	⅓′	— 0,265	1′	— 0,060	6′
— 0,450	⅓′	— 0,250	4′	— 0,050	2′
— 0,440	1′	— 0,220	6′	— 0,040	2′
— 0,430	1′	— 0,200	4′	— 0,030	3′
— 0,420	2′	— 0,190	1′	— 0,010	5′
— 0,410	3′	— 0,180	1′	0,000	3′
— 0,400	3′	— 0,170	2′	+ 0,010	4′
— 0,390	5′	— 0,160	1½′	+ 0,020	4′
— 0,360	15′				

Versuchsdauer: 140′.

Die Lösung, die zu Beginn der Belichtung von intensiv gelber Färbung ist, wird im Laufe der Belichtung immer heller und ist am Schluss derselben fast farblos geworden, während sich ein schwacher, gelber Niederschlag von Ferrooxalat ausgeschieden hat.

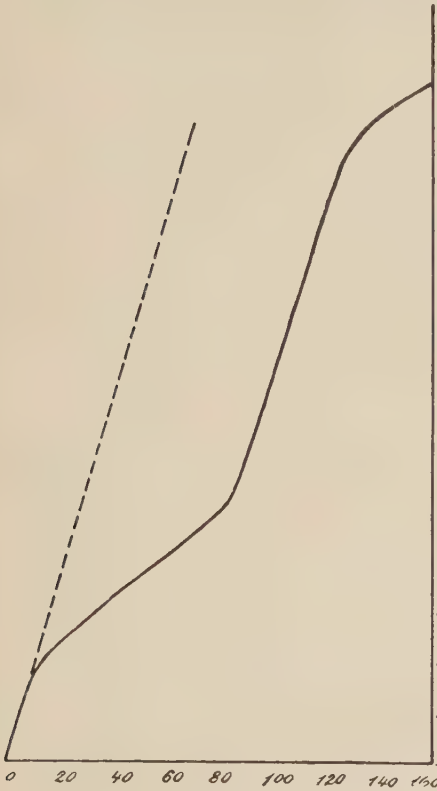
Der Potentialverlauf beim Belichten dieser Mischung wird am deutlichsten zum Ausdruck gebracht, wenn derselbe durch eine Kurve dargestellt wird.

Diese ist in demselben Massstab wie die bisherigen Kurven gezeichnet. (Siehe Seite 49.)

Wesentlich unterscheidet sich diese Kurve von den bisherigen durch das Auftreten zweier Knickpunkte, die den Verlauf bei der Belichtung scharf in drei Perioden teilen.

Zu Beginn der Belichtung setzt sofort eine kräftige Zunahme des Potentials ein, die sich bis — 0,43 bis — 0,42 V fortsetzt; sobald dieser Wert erreicht ist, wird die Potentialzunahme bei gleicher Belichtungsdauer immer kleiner, bis

— 0,32 V erreicht ist. Von diesem Punkt ab setzt wieder eine kräftige Potentialsteigerung ein, die später allmählich schwächer wird und gegen Schluss zu abklingt.



Wir können demnach folgende drei Perioden unterscheiden:

1. Periode von — 0,475 V bis — 0,420 V; Empfindlich.
2. Periode von — 0,420 V bis — 0,320 V; Wenig Empfindlich.
3. Periode von — 0,320 V bis Schluss; Empfindlich.

Die Empfindlichkeit in der 3. Periode ist genau die gleiche wie in der 1., was in der Kurve dadurch zum Ausdruck kommt, dass die Anstiegslinien parallel laufen; dies wird durch die eingezeichnete punktierte Linie angedeutet.

Das gleiche Verhalten wie Versuch 1 zeigt der folgende Versuch 2. Auch hier tritt bei genau dem gleichen Potential — 0,42 V eine Verlangsamung der Potentialsteigung ein, die sich bis zum Potential — 0,30 V fortsetzt, um von da ab sehr kräftig bis zum Ausklingen gegen den Schluss hin zu verlaufen.

Versuch 2.

Heller Tag.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,505	0	— 0,340	12′	— 0,160	3½′
— 0,470	45′	— 0,330	6′	— 0,130	3½′
O		— 0,320	5′	— 0,100	4′
— 0,470	0	— 0,300	10′	— 0,070	4′
— 0,460	1′	— 0,260	5′	— 0,040	4′
— 0,420	4′	— 0,250	1′	0,000	4′
— 0,410	2′	— 0,240	1′	+ 0,020	4′
— 0,400	4′	— 0,230	2′	+ 0,030	4′
— 0,390	5′	— 0,220	2′		
— 0,370	10′	— 0,190	4,		
— 0,360	6′				

Versuchsdauer: 111′.

Versuch 3.

Heller Tag.

P	B	P	P	P	B
●					
— 0,500	0	— 0,310	5′	— 0,100	4′
— 0,440	30′	— 0,300	4′	— 0,080	3′
O		— 0,290	3′	— 0,060	2′
— 0,440	0	— 0,270	5′	— 0,040	3′
— 0,430	2′	— 0,260	2′	— 0,020	3′
— 0,420	3′	— 0,240	4′	0,000	2½′
— 0,410	4′	— 0,220	3′	+ 0,010	2′
— 0,400	4′	— 0,200	2′	+ 0,020	2½′
— 0,390	5′	— 0,180	3′	+ 0,040	6′
— 0,380	5′	— 0,160	2′	+ 0,060	10′
— 0,370	6′	— 0,140	2′	+ 0,060	10′
— 0,320	30′				

Versuchsdauer: 142′.

Das Potential zu Beginn der Belichtung war bei diesem letzten Versuch schon — 0,44 V. Da auch hier wieder bei — 0,42 V die 2. Periode einsetzt, so geschah dieses Steigen im Dunkeln auf Kosten der 1. Periode. Die 3. Periode beginnt bei — 0,320 V.

B. Nach vorausgegangener Belichtung verdunkelt.

Versuch 1.

Heller Tag. Beginn der Belichtung: 10^{30}.

P	B	P	B	P	B
●				O	
— 0,500		— 0,320	3½′	— 0,160	0′
O		— 0,310	3½′	— 0,150	2′
— 0,500	0	— 0,290	7′	— 0,140	8′
— 0,476	1′	— 0,270	5′	— 0,130	5′
— 0,460	½′	— 0,220	8′	— 0,120	3′
— 0,440	2′	— 0,210	1′	— 0,110	3′
— 0,430	1½′	— 0,200	1′	— 0,080	11′
— 0,420	2′	— 0,180	3′	— 0,060	7′
— 0,410	3′	— 0,160	2′	0,000	36′
— 0,390	6′	— 0,140	2′	+ 0,010	10′
— 0,380	5′	— 0,070	8′		
— 0,370	5′	●			
— 0,330	20′	— 0,160	20Std.		

Das Potential zeigt hier beim Verdunkeln ein Verhalten, das ganz ähnlich dem bei der vorigen Mischung beobachteten ist. Es geht nach vorausgegangener Belichtung im Dunkeln bis zu einem bestimmten Punkt zurück und stellt sich dann dort konstant ein. Wird die Belichtung wieder aufgenommen, so nimmt die Potentialzunahme den normalen Verlauf. Es ist anzunehmen, dass dieses Verhalten erst nach Ueberschreitung eines gewissen Potentials eintritt. Dieser Punkt wird durch die folgenden Versuche genau bestimmt:

Versuch 2.

Hell. Beg. d. Bel.: 10^{00}.

P	B	P	B	P	B
●				O	
— 0,460		— 0,270	15′	— 0,140	0
O		— 0,235	10′	— 0,110	8′
— 0,460	0	●		— 0,070	5′
— 0,440	3′	— 0,160	2 Std.	— 0,060	5′
— 0,430	1′	O		— 0,020	10′
— 0,420	3′	— 0,160	0	0,000	5′
— 0,410	4′	— 0,140	5′	●	
— 0,400	3′	— 0,130	1′	— 0,000	5¼St.
— 0,390	4′	— 0,100	3′	— 0,070	20Std.
— 0,380	4′	— 0,090	2′	O	
— 0,370	6′	— 0,070	2′	— 0,070	0
— 0,360	7′	— 0,160	2′	— 0,060	10′
— 0,330	21′	— 0,130	5′	— 0,050	10′
●		— 0,010	11′	— 0,030	45′
— 0,310	30′	●		0,000	80′
O		+ 0,010	14′	●	
— 0,310	0′	— 0,020	40′	— 0,100	5 Std.
— 0,300	10′	— 0,140	16½St.		

Der Versuch zeigt deutlich, dass das Zurückgehen des Potentials im Dunkeln erst nach Ueberschreitung eines bestimmten Potentialwertes beim Belichten eintritt. Wird vor Erreichung dieses Punktes verdunkelt, so steigt das Potential noch ein Stück weiter und stellt sich dann konstant ein. Beim Belichten geht hierauf der normale Verlauf weiter. Nachdem bis zu einem Wert von — 0,01 V weiter belichtet worden war wurde wieder verdunkelt und nun zeigt sich zwar zuerst ein Steigen des Potentials auf + 0,01 V, dann aber kehrt sich die Richtung um und sinkt innerhalb 18 Stunden auf — 0,140 V, wo es dann innerhalb der beobachteten Zeit konstant bleibt. Es wurde neuerdings belichtet und nachdem 0,00 V erreicht war wieder verdunkelt. Das Potential sinkt auf — 0,07 V. Das gleiche Verhalten zeigte sich als nach einer weiteren Belichtung, während der das Potential bis 0,00 V stieg, verdunkelt wurde.

Versuch 3.

Heller Tag; Beg. d. Bel.: 10^{00}.

P	B	P	B	P	B
●		— 0,300	9′	— 0,120	9′
— 0,400		●		— 0,100	10′
o		— 0,280	$2^{3}/_{4}$ St.	— 0,090	4′
— 0,400	0	o		●	
— 0,390	5′	— 0,280	0	— 0,075	$1^{1}/_{4}$St.
— 0,370	10′	— 0,270	8′	o	
●		— 0,260	4′	— 0,075	0′
— 0,350	20	— 0,250	5′	— 0,050	5′
o		— 0,160	13′	●	
— 0,350	0	●		— 0,090	$5^{1}/_{2}$St.
— 0,340	6′	— 0,135	17 Std	o	
— 0,330	7′	o		— 0,090	0
— 0,320	7′	— 0,135	0	— 0,050	20.

Beim Aufheben der Belichtung nach Erreichung des Wertes — 0,09 V findet im Dunkeln noch ein geringes Steigen des Potentials statt. Wird dagegen bei — 0,05 V verdunkelt, so sinkt das Potential in kurzer Zeit auf — 0,09 V. Da bei Versuch 1 bei — 0,07 V das Gleichgewicht bereits überschritten war, so muss dieses demnach zwischen — 0,09 V und — 0,07 V liegen.

Versuch 4.

Heller Tag. Beg. d. Bel.; 3^{00}.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,465		— 0,370	6′	o	
o		— 0,330	16′	— 0,090	0
— 0,465	0	— 0,250	21′	— 0,060	8′
— 0,410	5′	— 0,080	60′	— 0,080	30′
— 0,400	2′	●			
— 0,390	3′	— 0,090	16 Std.		

Bei — 0,08 V fand beim Verdunkeln innerhalb 16 Stunden nur ein ganz geringer Rückgang des Potentials statt; es war der Gleichgewichtszustand hier nahe erreicht, während er bei — 0,06 V bereits überschritten ist. Wir können den Gleichgewichtspunkt nach den Ergebnissen dieser Versuche zwischen — 0,08 und — 0,07 V festlegen. Bei dem folgenden Versuch 5 ist derselbe bei — 0,07 V genau erreicht, denn als bei diesem Wert verdunkelt wurde, fand weder ein Steigen noch ein Fallen des Potentials statt. Dieser Wert kann natürlich bei verschiedenen Versuchen um einige Tausendelvolt differieren.

Versuch 5.

Heller Tag. Beginn der Belichtung: 11^{15}.

P	B	P	B	P	B
●		o		— 0,130	$18^1/_2$St.
— 0,480		— 0,160	0	— 0,130	$5^1/_2$St.
o		— 0,070	55′	o	
— 0,480	0	●		— 0,130	0
— 0,390	15′	— 0,070	$5^1/_2$St.	— 0,020	40′
— 0,360	15′	o		●	
— 0,330	15′	— 0,070	0	— 0,120	$23^1/_2$St.
●		— 0,060	5′	o	
— 0,320	3 Std.	●		— 0,120	0
o		— 0,110	$18^1/_2$St.	— 0,030	45′
— 0,320	0	o		●	
— 0,300	30′	— 0,110	0	— 0,070	19 Std.
— 0,270	45′	— 0,100	10′		
●		— 0,020	45′		
— 0,160	$16^1/_2$St.	●			
		— 0,070	5 Std.		

Beobachten wir das Rückgehen des Potentials im Dunkeln nach Ueberschreitung des Gleichgewichtspunktes während langer Zeit, so fällt folgendes auf:

Das Potentiat sinkt zunächst auf — 0,07 V. Dort hält es sich lange Zeit konstant. Bei noch längerer Verdunklung (über 17 Stunden) sinkt es dann noch weiter auf — 0,12 bis — 0,16 V. Sehr deutlich zeigt dieses Verhalten auch der folgende Versuch 6.

Versuch 6. (11. XI. 07.)

Heller Tag. Beg. d. Bel.: 11^{15}.

P	B	P	B	P	B
●		●			
— 0,420		— 0,180	$17^{3}/_{4}$ St.	— 0,100	45′
o		o		+ 0,010	15′
— 0,420	0	— 0,180	0	●	
— 0,390	15′	— 0,080	60′	— 0,070	5 Std.
— 0,350	15′	+ 0,010	45′	— 0,120	18 Std.
— 0,320	15′	●		— 0,120	$5^{1}/_{4}$ St.
●		— 0,070	$4^{1}/_{2}$ St.	o	
— 0,310	3 Std.	o		— 0,120	0
o		— 0,070	0	— 0,040	40′.
— 0,310	0	— 0,010	35′		
— 0,280	30′	●			
— 0,230	45′	— 0,140	18 Std.		
		o			
		— 0,140	0		

Die folgende Tabelle ergibt eine Uebersicht über dieses Verhalten im Dunkeln bei den verschiedenen Versuchen Die öfteren Verdunklungen bei einem gleichen Versuch sind mit 1, 2 u. s. w. bezeichnet.

Potential in Volt	Vers. 1	Vers. 2	Versuch 5				Versuch 6		
			1	2	3	4	1	2	3
bei Aufhebg. der Belichtg.	— 0,07	— 0,01	— 0,07	— 0,06	— 0,02	+ 0,02	+ 0,01	— 0,01	+ 0,01
nach einer Verdunklung v. $4^{1}/_{2}$—5 Std.			— 0,07		— 0,07		— 0,07		— 0,07
nach einer Verdunklung v. über 17 Std.	— 0,16	— 0,14		— 0,11	— 0,13	— 0,12		— 0,14	— 0,12

Die Erscheinung, dass das Zurückgehen des Potentials im Dunkeln erst dann eintritt, wenn bei der Belichtung der Wert — 0,07 V überschritten ist, und ferner, dass es im Dunkeln zunächst immer gerade auf diesen Wert zurückkehrt, deutet darauf hin, dass wir es von diesem Punkt ab mit einem reversiblen System zu tun haben; es ist bei diesem Punkt ein Gleichgewichtszustand erreicht; wird dieser durch die weitere Belichtung überschritten, so kehrt beim Verdunkeln das System in die labilere Lage zurück.

Anders muss das weitere Zurückgehen des Potentials von — 0,07 V bis — 0,16 V bei langer Dauer der Verdunklung erklärt werden. Man kann annehmen, dass dieser weitere Rückgang im Dunkeln durch einen langsam vor sich gehenden Oxydationsprozess zu Stande kommt, über dessen Art man sich schwer eine Vorstellung machen kann

Dagegen lässt sich eine Erklärung der reversiblen Periode vielleicht in folgender Weise geben:

Wie schon bemerkt, scheidet sich auch bei dieser Mischung gegen Schluss der Belichtung eine geringe Menge von Ferrooxalat ab. Man muss daraus schliessen, dass nicht alles Ferrichlorid reduziert worden ist, sondern sich noch solches in der Lösung vorfindet. Möglicherweise ist nun gerade in der Anwesenheit dieses Ferrichlorids die Ursache des reversiblen Verhaltens zu suchen. Es ist denkbar, dass dann, wenn alles Oxalat verbraucht ist, das Ferrichlorid am Licht noch weiter gespalten wird, unter Bildung von Zwischenprodukten, über deren Zusammensetzung hier eine bestimmte Ansicht nicht geäussert werden soll. Dieser Prozess muss umkehrbar gedacht werden, das heisst, mit Aufhebung der Belichtung bildet sich wieder die ursprünglich vorhandene Menge Ferriionen zurück, das System kehrt im Dunkeln in die labilere Gleichgewichtslage zurück. Dieser Vorgang kann durch Belichten und Verdunkeln beliebig oft wiederholt werden.

Sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt diese Erklärung durch die Ergebnisse der folgenden Versuche:

Es wurde eine Mischung hergestellt aus 1/4 molekularen Lösungen von Ferrochlorid, Ammoniumoxalat und Chlorammonium im Verhältnis 1 : 1 : 1, sodass sich Ferrooxalat bilden kann. Diese Mischung unterscheidet sich von dem Zustand der Mischung IV am Schluss der Belichtung durch einen Ueberschuss an Ammonoxalat und vor allem durch die Abwesenheit von Ferrichlorid.

Sofort nach dem Mischen ist die Lösung klar und von gelber Farbe. Nach kurzer Zeit beginnt sich ein immer stärker werdender, gelber Niederschlag von Ferrooxalat auszuscheiden. Vielleicht wird beim Mischen zuerst das sehr unbeständige Ferroammonoxalat gebildet $(NH_4)_2\ Fe(C_2O_4)_2$, das aber rasch zu Ferrooxalat zersetzt wird.

Diese Mischung zeigt im Dunkeln ein Potential von + 0,12 bis + 0,14 V. Wie später gezeigt wird, stellt dieses das Potential einer praktisch ferrisalzfreien Ferrosalzlösung dar. Wurde belichtet, so fand keine Aenderung des Potentials statt.

Nun setzte ich eine kleine Menge 1/4 mol. Ferrichloridlösung zu (auf 9 ccm Mischung etwa 0,1 ccm) und belichtete und verdunkelte in bekannter Weise. Wie der angeführte Versuch zeigt, ist nun das Verhalten ein ganz ähnliches, wie es bei Mischung IV beobachtet worden ist, ja die Werte, zwischen denen das Potential im Licht und im Dunkeln sich bewegt, sind fast dieselben wie dort.

Versuch 1. (14. XII. 07.)

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,080	0	— 0,060	15 1/4 St.	— 0,060	16 1/2 St.
— 0,120	45 1/2 St.	0		0	
0		— 0,060	0	— 0,060	0
— 0,120	0	— 0,030	30′	0,000	3 1/2 St.
— 0,010	30′	— 0,010	15′	0,000	30′
+ 0,010	30·	0,000	30′	●	
+ 0,010	30′	●		— 0,050	17 1/2 St.
●		— 0,040	2 1/2 St.		
— 0,060	5 Std.	— 0,050	2 1/2 St.		

Die Herstellung der Ferrochloridlösung geschah durch Auflösen von Eisen in Chlorwasserstoffsäure in einer Kohlensäureatmosphäre. Aufbewahrt wurde die Lösung in einer ständig mit Kohlendioxyd gefüllten Bürette die auch das Einfüllen der Lösung in den Apparat unter Ausschluss der Luft erlaubte. Der Gehalt der ziemlich konzentrierten Ferrochloridlösung wurde nach bekannter Methode durch Titration mit Kaliumpermanganat und Mangansulfat ermittelt Das Mischen und Füllen geschah nun in der Weise, dass in ein Kölbchen mit Kohlensäurezuleitung die berechnete Menge Ammoniumoxalat- und Chlorammonlösung, sowie Wasser gegeben wurde. Das Kölbchen wurde darauf mit der Bürette und dem Belichtungsapparat verbunden. Sind alle Teile mit Kohlensäure gefüllt und alle Luft verdrängt, liess man aus der Bürette die notwendige Menge Ferrochloridlösung zufliessen und presste dann die Mischung durch den Kohlensäuredruck in den Belichtungsapparat. Das sonst offene Einfüllrohr desselben wird sofort nach der Füllung mit Schlauch und Quetschhahn verschlossen.

V.

Versuche mit verschiedenen Mischungen von Ferri- und Ferrochlorid.

Die Potentialänderungen bei allen Versuchen kommen dadurch zu Stande, dass sich durch die Reduktion des Ferrisalzes im Laufe der Belichtung verschiedene Konzentrationsverhältnisse von Ferri- und Ferroionen ergeben. Daher war es von Interesse, in meinem Apparat die Potentiale verschiedener Mischungen von Ferri- und Ferrochlorid im Dunkeln zu messen. Nun ist allerdings bei den lichtempfindlichen Mischungen noch Ammoniumoxalat vorhanden. Da infolge dieses Zusatzes sich komplexe Salze bilden müssen, so werden die auftretenden Potentiale verschieden sein von denen, die sich für unsere Ferri-Ferrochloridmischungen ergeben. Es kam mir aber nur darauf an, im allgemeinen die Aenderung des Potentials mit Verminderung der Ferri- und Zunahme der Ferroionenkonzentration zu zeigen.

Die verwendeten Lösungen enthielten $^1/_4$ Mol des betreffenden Salzes im Liter.

Das Füllen des Belichtungsapparates geschah in analoger Weise wie dies Seite 57 beschrieben.

Das Potential stellte sich sofort konstant ein.

$FeCl_3$: $FeCl_2$	Potential (Volt)	$FeCl_3$: $FeCl_2$	Potential (Volt)
10 : 0	— 0,480	9 : 10	— 0,370
10 : 1	— 0,420	8 : 10	— 0,370
10 : 2	— 0,410	7 : 10	— 0,360
10 : 3	— 0,400	6 : 10	— 0,360
10 : 4	— 0,390	5 : 10	— 0,355
10 : 5	— 0,390	4 : 10	— 0,350
10 : 6	— 0,390	3 : 10	— 0,345
10 : 7	— 0,380	2 : 10	— 0,330
10 : 8	— 0,380	1 : 10	— 0,310
10 : 9	— 0,375	0 : 10	+ 0,100
10 : 10	— 0,370		

Wie sich schon aus der Formel für das Potential ohne weiteres ergibt, muss die Potentialänderung am grössten sein bei Zugabe der ersten Ferrosalzmengen und beim Verschwinden der letzten Mengen von Ferrisalz, da sich unter diesen Umständen das Jonenverhältnis am ausgiebigsten ändert.

Dass die bei diesen Versuchen auftretenden Potentiale dieselben sind wie bei Belichtung der Mischung IV und auch der Verlauf der Potentialänderung derselbe ist beweist, dass wir es bei dieser Mischung im wesentlichen mit einer Umwandlung von Ferrichlorid in Ferrochlorid zu tun haben. Zu Beginn des Versuches ist bei der verhältnismässig geringen Menge von Ammonoxalat, die nur einen kleinen Teil des Ferrichlorids in das Oxalat verwandeln kann, im wesentlichen Ferrichlorid vorhanden. Diese geringe Oxalatmenge wird bei der Belichtung vollständig zur Reduktion verbraucht, wir haben am Schluss, neben geringen Mengen Ferrooxalat, Ferrochlorid. Ausserdem muss noch eine geringe Menge Ferrichlorid vorhanden sein und dies erklärt, warum das Endpotential der Mischung IV nicht

so hoch ist wie hier, wo praktisch kein Ferrisalz mehr vorhanden ist.

Durch diese Versuche V erklärt sich nun auch in vollkommener Weise das Auftreten der 3 Perioden bei Belichtung von Mischung IV.

VI.

Versuche mit einer 1/4 Mol. Lösung von Ferrichlorid.

Es war noch von Interesse Ferrichlorid allein der Belichtung auszusetzen und zu konstatieren, ob dabei eine Potentialänderung erfolgt.

Das Potential der Lösung, das nach dem Einfüllen — 0,480 V beträgt, steigt im Dunkeln innerhalb langer Zeit auf — 0,46 V und bleibt dann auf diesem Wert konstant. Bei der Belichtung steigt es innerhalb 5 Stunden von — 0,46 V auf — 0,42 V und stellt sich hier konstant ein. Vergleicht man diese Potentiale mit den bei den Versuchen V sich ergebenden, so findet man, dass das Ferrichlorid am Licht in geringem Grade und sehr langsam reduziert wird.

VII.

Versuche mit einer platinierten Platinelektrode.

Alle bisherigen Versuche wurden mit blanker Platinelektrode ausgeführt, da platiniertes Platin bekanntlich die Oxydation der Oxalsäure katalytisch beschleunigt. Es war aber doch von Interesse, das Verhalten der lichtempfindlichen Mischung im Dunkeln und im Licht bei Anwendung einer platinierten Platinelektrode zu studieren. Die Versuche wurden in der gleichen Weise ausgeführt wie die bisherigen, nur wurde die Belichtung nicht am Tageslicht, sondern beim Licht einer elektrischen Bogenlampe, wie sie für die Versuche VIII benützt wurde, vorgenommen. Die Entfernung von der Lichtquelle betrug 15 cm. Die Versuche wurden mit Mischung III ausgeführt, da diese von allen bisher studierten den regelmässigsten Verlauf zeigt.

Versuch 1.

Die Elektrode wurde gut platiniert.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,400	0	— 0,090	1′	+ 0,180	2′
— 0,270	1 Std.	— 0,060	1′	+ 0,210	3′
— 0,120	16 Std.	— 0,020	1′	+ 0,260	15′
— 0,110	47 Std.	+ 0,030	1′	+ 0,300	10′
0		+ 0,060	1′	+ 0,310	15′
— 0,110	0	+ 0,120	2′		
— 0,120	1′	+ 0,140	1′		

Das Potential der Mischung ist gegenüber einer platinierten Platinelektrode bedeutend niederer, — 0,40 V, als gegenüber einer blanken. (— 0,22 V.) Dies lässt sich nur so erklären, dass die Einstellung am platinierten Platin sehr langsam erfolgt. Das Potential steigt im Dunkeln, erreicht den Wert, der bei der blanken Elektrode gefunden wird, bleibt aber hier nicht stehen, sondern steigt noch weiter darüber hinaus bis — 0,11 V und stellt sich erst hier konstant ein. Das platinierte Platin scheint in derselben Weise wie das Licht zu wirken. Dies ist leicht verständlich, da ja, wie schon erwähnt, das platinierte Platin an sich schon die Oxydation der Oxalsäure zu Kohlendioxyd veranlasst. Die Reduktion geht jedoch unter dem katalytischen Einfluss des platinierten Platins nicht so weit wie im Licht. Bei der Belichtung geht dann der Prozess zu Ende.

Der Versuch wurde wiederholt und dazu die bei dem vorigen Versuch benützte Elektrode gut gereinigt, aber nicht frisch platiniert.

Versuch 2.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,350	0	+ 0,020	1′	+ 0,260	5′
— 0,050	24 Std.	+ 0,080	1′	+ 0,290	5′
— 0,030	4 Std.	+ 0,150	2′	+ 0,330	10′
— 0,030	1 Std.	+ 0,180	1′	+ 0,330	15′
0		+ 0,200	1′		
— 0,030	0				

Zu dem folgenden Versuch 3 wurde dieselbe Elektrode wie zu Versuch 2, gut ausgewaschen, verwendet.

Versuch 3.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,370	0	+ 0,020	1′	+ 0,200	2′
— 0,030	24 Std.	+ 0,060	1′	+ 0,210	1′
— 0,030	24 Std.	+ 0,130	2′	+ 0,260	10′
o		+ 0,170	2′	+ 0,290	10′
— 0,030	0				

Auffallenderweise zeigt sich, dass bei Versuch 2 und 3 im Dunkeln eine noch viel kräftigere katalytische Wirkung des platinierten Platins stattgefunden hat als bei Versuch 1. Das Potential stieg bei diesen Versuchen ganz übereinstimmend bis — 0,03 V und blieb dort absolut konstant. Der weitere Verlauf bei der Belichtung ist dann derselbe wie bei Versuch 1. Da, wie schon bemerkt, bei Versuch 2 und 3 die Elektrode nur gut ausgewaschen, aber nicht, wie bei Versuch 1, frisch platiniert war, so muss aus dieser Tatsache geschlossen werden, dass eine schon gebrauchte platinierte Elektrode kräftigere katalytische Wirkung auszuüben vermag, als eine frisch platinierte. Um dies zu prüfen wurde beim nächsten Versuch die Elektrode gewaschen, ausgeglüht und frisch platiniert.

Versuch 4.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,370	0	— 0,150	1′	+ 0,150	3′
— 0,260	3 Std.	— 0,120	1′	+ 0,190	5′
— 0,230	20 Std.	— 0,040	2′	+ 0,280	17′
— 0,230	4 Std.	+ 0,040	2′		
o		+ 0,100	2′		
— 0,230	0				

Das Potential stieg hier im Dunkeln innerhalb 24 Stunden nur bis — 0,23 V und blieb hier konstant. Dieser Wert ist der gleiche wie ihn diese Mischung im Dunkeln gegen die blanke Elektrode zeigt, sodass angenommen werden muss, dass hier die katalytische Wirkung fast gleich 0 war. Dies

zeigt, dass die Grösse derselben in der Tat von dem Zustand des Platinschwammes abhängig ist. Dies wird in ganz unzweideutiger Weise durch den folgenden Versuch 5 bestätigt. Es wurde dieselbe Elektrode wie zum vorigen Versuch verwendet, und diese nur gut ausgewaschen, aber nicht frisch platiniert. Die katalytische Wirkung ist in ausserordentlichem Grad erhöht, ja sie ist noch bedeutend grösser als bei Versuch 2 und 3. Während dort das Potential im Dunkeln innerhalb 24 Stunden auf — 0,03 V stieg, war es hier nach 17½ Stunden auf + 0,025 V hinaufgegangen.

Versuch 5.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,320	0	+ 0,120	1′	+ 0,250	3′
+ 0,025	17½St.	+ 0,180	2′	+ 0,280	5′
0		+ 0,200	1′	+ 0,290	5′
+ 0,025	0	+ 0,220	2′	+ 0,305	10′
+ 0,070	1′				

Die Ergebnisse der Versuche lassen sich also zusammen fassen: Die platinierte Platinelektrode führt vermöge ihrer katalytischen Wirkung schon im Dunkeln eine teilweise Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz herbei. Diese Wirkung besitzt eine schon gebrauchte Elektrode in bedeutend höherem Grade, als eine frisch platinierte. Die platinierte Platinelektrode ist wegen dieses Verhaltens unbrauchbar für das elektrische Photometer.

VIII.

Versuche über Proportionalität von Lichtintensität und Potentialänderung.

Bei Mischung III sowohl wie auch bei Mischung IV ist die Potentialzunahme während der grössten Dauer der Belichtung eine sehr gleichmässige, die Einstellung eine präcise. Mit Feststellung der Proportionalität von Itensität der Bestrahlung und Potentialzunahme wären demnach für diese Mischungen alle Bedingungen für die Brauchbarkeit zu einem elektrischen Photometer erfüllt. Die Aufgabe der folgenden Versuche ist es, diese festzustellen. Sie wurden

mit Mischung III ausgeführt. Ergibt sich Proportionalität für diese, so muss eine solche auch für die andere angenommen werden, da die Wirkung des Lichts eine gleichartige ist.

Da für die Ausführung dieser Versuche die Benützung einer Lichtquelle von konstanter Lichtstärke geboten war, das Tageslicht daher wegen seiner grossen Schwankungen sich nicht eignet, wurde die Belichtung bei künstlichem Licht vorgenommen.

Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe von 12 Ampère. Die Lampe ist von einem Zinkblechcylinder umgeben, der einen kreisrunden Ausschnitt besitzt, in dessen Mittelpunkt sich der Flammenbogen befindet. Das Licht kann sich so nicht seitwärts ausbreiten, sondern wird ganz auf den Belichtungsapparat geworfen.

Zunächst wurde ein ganz einfacher Versuch angestellt, um die Wirkung des elektrischen Bogenlichts kennen zulernen.

Versuch.

Entfernung von der Lichtquelle 7 cm.

P	B	P	B	P	B
●					
— 0,220		— 0,070	1′	— 0,210	1′
o		- - 0,160	1′	— 0,220	3′
— 0,220	0	— 0,200	2′		
— 0,050	1′				

Bei der kleinen Entfernung von der Lichtquelle ist die Potentialzunahme eine ausserordentlich energische. Wir haben in der 1. Minute der Belichtung eine solche von 0,17 V; der ganze Belichtungsvorgang spielt sich in 9 Minuten ab: der Verlauf ist im wesentlichen derselbe wie im Tageslicht, nur geht er rascher vor sich. Am Anfang ist die Potentialänderung am stärksten und wird gegen Schluss zu immer schwächer.

Aus praktischen Gründen war es angebracht, den Prozess sich weniger rapid abspielen zu lassen. Es wurde daher der Abstand grösser, zu 15 ccm genommen. Ausserdem wurde, um Störungen durch Erwärmung der Mischung hintanzuhalten, zwischen Lichtquelle und Belichtungsapparat ein Wärmefilter geschaltet.

Versuch.
Entfernung von der Lichtquelle 15 cm.

P	B	P	B	D	B
●					
— 0,170		+ 0,140	1′	+ 0,250	3′
0		+ 0,170	1′	+ 0,260	2′
— 0,170	0	+ 0,185	1′	+ 0,280	7′
— 0,140	1′	+ 0,200	1′	+ 0,300	6′
— 0,080	1′	+ 0,210	1′	+ 0,320	8′
— 0,030	1′	+ 0,220	3′	+ 0,330	3′
+ 0,020	1′	+ 0,230	3′	+ 0,330	24′
+ 0,070	1′	+ 0,240	2′		
+ 0,110	1′				

Es wurde noch eine grössere Anzahl von Versuchen in gleicher Weise durchgeführt, die alle vollkommen übereinstimmenden Potentialverlauf zeigten. Auch das chemische Verhalten ist bei allen vollkommen das gleiche. Mit Erreichung des Potentials + 0,22 V tritt sichtbare Kohlendioxydentwicklung auf, bei + 0,33 V scheidet sich ein gelber Niederschlag von Ferrooxalat aus.

Wenn die Umsetzung gleichmässig verläuft, so ist in der Regel der photochemische Effekt des Lichts E auf eine lichtempfindliche Substanz oder ein Reaktionsgemisch proportional dem Produkt aus Lichtintensität i des zur Wirkung gelangenden Lichts und der Zeitdauer der Bestrahlung t.

$$E = i \cdot t.$$

Die wechselnden Lichtintensitäten wurden nicht durch Verwendung verschiedener Lichtquellen, sondern durch Veränderung der Entfernung des Belichtungsapparates von dieser erhalten. Die Lichtstärke berechnet sich dann nach dem Gesetz der Abnahme mit dem Quadrat der Entfernung. Wird die Lichtintensität bei 15 cm Entfernung von der Lichtquelle $i = 1$ gesetzt, so ist in 21 cm Entfernung $i = 1/2$, in 30 cm Enfernung $i = 1/4$. Da $E = i \cdot t$, muss dann $t = 2$ und 4 werden, um denselben photochemischen Effekt zu erzielen.

Um dieselbe Potentialzunahme zu erzielen, wäre bei den Lichtstärken $i = 1$, $1/2$, $1/4$ die 1, 2, 4fache Belichtungsdauer notwendig.

Der besseren Vergleichbarkeit wegen wurden bestimmte Potentiale fest angenommen und die Belichtungsdauer gemessen, die zur Erreichung derselben in den verschiedenen Entfernungen von der Lichtquelle notwendig ist.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Die Belichtungszeiten bei den Lichtintensitäten i = 1, 1/2, 1/4 in Minuten

Potential in Volt	i=1	i = 1/2					i = 1/4				
		Vers. 1	Vers. 2	Vrs. 3	Vrs. 4	Vers. 5	Vers. 1	Vrs. 2	Vrs. 3	Vrs. 4	Vrs. 5
— 0,180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
— 0,120	1	3	3	2 1/2	2 1/2	3	4	5	5	5	5
— 0,090	2	4 1/2	5	4	4	4 1/2	6 1/2	8	8	8	8
— 0,020	3	7	8	7	6 1/2	8	11 3/4	13	13	13	13
+ 0,080	5	10 3/4	12 1/4	11	12	12	18 3/4	20	20	21	19
+ 0,120	6	13 1/4	14 3/4	13	15	13 1/2		23	24	25	23
+ 0,140	7	14 1/2	16	15	17	15 1/2	24 3/4	25	29	28	27
+ 0,170	8	18 1/2	19 1/2	18	21	18	31 3/4	30	38	32	32
+ 0,190	9	21	22		24	22	41 3/4	36	44	37	
+ 0,210	10	27 1/2	32		29	27					

Das Licht der benützten Bogenlampe war während der Versuche sehr unruhig und zeitweise schwankend. Die Intensität war auch nicht bei allen Versuchen genau dieselbe. Die daraus sich ergebenden Unregelmässigkeiten vergrössern sich mit der Dauer der Belichtung, weshalb auch die Uebereinstimmung der betreffenden Versuche besser in den ersten Perioden der Belichtung ist. Zieht man diese kleinen Fehler in Betracht, so ergibt sich aus den Versuchen ohne Zweifel die Proportionalität von Belichtungsgrösse und Potentialzunahme.

IX.

Versuche über die Wirksamkeit der verschiedenen Strahlen des Spectrums.

Marchand stellte für sein Photometer die chemische Wirksamkeit der verschiedenen Teile des Spektrums fest. Er fand, dass am stärksten die blauen Strahlen wirken, weit weniger die violetten und ultravioletten. Die Wirksamkeit nimmt vom Blau gegen den roten Teil des Spektrums zu stark ab.

Um die Wirkung eines an violetten und ultravioletten Strahlen sehr reichen Lichts zu studieren, wurde ein Belichtungsversuch bei dem Licht einer Quecksilberdampf-Quarzglaslampe vorgenommen. Allerdings ist zu bemerken, dass die ultravioletten Strahlen zum grössten Teil von der Spiegelglasplatte des Photometers zurückgehalten werden, doch ist immerhin die violette Strahlung eine sehr starke gegenüber dem Bogenlicht. Die Versuche lassen sich mit denen bei diesem Licht angestellten zwar nicht direkt quantitativ vergleichen, da die optische Intensität der beiden Lichtquellen sehr verschieden ist, doch zeigen sie deutlich, dass, übereinstimmend mit den Ergebnissen der Untersuchungen Marchands, das an violetten Strahlen reiche Licht der Quecksilberdampflampe nicht so wirksam ist, wie das an blauen Strahlen sehr reiche Bogenlicht.

Beide Versuche sind in derselben Entfernung von der Lichtquelle ausgeführt.

Potential in Volt	Erreicht nach einer Belichtgsd. v. Minut. bei der Bogenl.	bei der Quecksilberdampfl.	Potential in Volt	Erreicht nach einer Belichtungsd v. Min. Bogenl.	Quecksilberdampfl
— 0,180	0	0	+ 0,120	6	7
— 0,120	1	1½	+ 0,170	8	8
— 0,090	2	2½	+ 0,190	9	9½
— 0,020	3	4½	+ 0,210	10	11
+ 0,080	5	6			

Schliesslich wurden noch, um die Potentialänderungen bei Belichtung mit blauen, grünen und roten Strahlen zu studieren, Belichtungsversuche unter blauem, grünem und rotem Filter ausgeführt.

Als Filter wurden farbige Gläser verwendet, die an Stelle der Spiegelglasplatte c gesetzt wurden.

Rotfilter: Rotes Rubinglas. Die spektroskopische Prüfung ergab, dass neben rot nur eine Spur grün durchgelassen wird.

Grünfilter: Chromglas. Nicht absorbiert wird ausser grün ein Teil der roten und blaugrünen Strahlen.

Blaufilter: Kobaltglas. Rot wird vollständig absorbiert, vom Grünen ein kleiner Streifen im Blaugrün nicht.

Die Filter sind sehr dicht, sodass auch die optische Helligkeit sehr herabgedrückt ist.

Bei Anwendung derselben Lichtquelle und gleicher Entfernung von derselben ergaben sich folgende Zahlen, die beim Grün- und Rotfilter auf zehn abgerundet sind:

Potential	Erreicht nach einer Belichtung von Minuten			
	Ohne Filter	Blaufilter	Grünfilter	Rotfilter
— 0,180	0	0	0	0
— 0,140	1	5	100	200